

**Einfluß der Zündenergie auf die Zündgrenzen von
Gas/Luft-Gemischen unter Variation von Druck und Temperatur**

Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der
Universität Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Grades
DOKTOR-INGENIEUR

vorgelegt von
RAINER MÜLLER

Erlangen, 1977

Einfluß der Zündenergie auf die Zündgrenzen von Gas/Luft-Gemischen unter Variation von Druck und Temperatur

Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der
Universität Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Grades
DOKTOR-INGENIEUR

vorgelegt von
RAINER MÜLLER

Erlangen, 1977

Als Dissertation genehmigt vom
Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 3.5.1977

Tag der Promotion: 8.7.1977

Dekan: Prof. Dr. H.J. Schneider

Berichterstatter: Prof. Dr. H. Hofmann

Prof. Dr. S. Peter

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Technische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg im Rahmen eines AIF-Forschungsvorhabens durchgeführt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Hofmann für Aufgabenstellung und Unterstützung der Arbeit, sowie Herrn Prof. Dr. Peter für die Übernahme des Korreferates.

Der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen e.V. gilt mein Dank für die Sach- und Personalmittel.

Weiterhin danke ich Herrn Roth, der sich für den Aufbau der Apparatur verdient gemacht hat sowie den Herren Hiebel, Meserth und Michaelis der zentralen Elektronikwerkstatt, die sich mit ungewöhnlichem Engagement um den elektrischen Teil der Anlage gekümmert haben.

Die Diagramme hat in dankenswerter Weise Frau Schwarz angefertigt, für die Zeichnungen und die Schrift sorgte meine Frau.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung
2. Versuchsbeschreibung
 - 2.1 Versuchsanlage mit 6 l - Kugelexplosionsgefäß
 - 2.1.1 Verwendungsmöglichkeit der Apparatur
 - 2.1.2 Versuchsanordnung
 - 2.1.2.1 Gemischaufbereitung
 - 2.1.2.2 Explosionsautoklav
 - 2.1.2.3 Zündung
 - 2.1.2.4 Steuer- und Regeleinrichtung
 - 2.1.2.4.1 Aussteuerung der Ventile
 - 2.1.2.4.2 Temperaturregelkreise
 - 2.1.2.4.3 Programmierung des Versuchsablaufes
 - 2.1.2.5 Meßeinrichtungen und Datenerfassung
 - 2.1.2.5.1 Gaskonzentrationsmessung
 - 2.1.2.5.2 Druck- und Druckanstiegsmessung
 - 2.1.2.5.3 Temperaturmessung
 - 2.1.2.5.3.1 Thermographieverfahren
 - 2.1.2.5.3.2 Messung mit Thermoelementen
 - 2.1.2.5.4 Energiemessung am Zündfunken
 - 2.1.2.5.5 Film- und Videoaufnahmetechnik
 - 2.1.2.5.6 Zentrale Datenerfassung
 - 2.1.2.6 Sicherheitsaspekte
 - 2.2 Versuchsanlage mit 1 m³ bzw. 15 m³ - Explosionsgefäß
 - 2.2.1 Versuchsanordnung
 - 2.2.1.1 Gemischaufbereitung
 - 2.2.1.2 Explosionsgefäße
 - 2.2.1.3 Zündung
 - 2.2.1.4 Explosionsregistrierung
 - 2.2.1.5 Gasanalysentechnik

- 3. Zündversuche mit brennbaren Gemischen
 - 3.1 Versuchsprogramm
 - 3.2 Versuchsdurchführung
 - 3.3 Meßergebnisse
 - 3.3.1 Einfluß der Zündenergie
 - 3.3.1.1 Das System Methan/Luft
 - 3.3.1.2 Das System Ammoniak/Luft
 - 3.3.1.3 Das System Kohlenstoff/Luft
 - 3.3.1.4 Das System Toluol/Luft
 - 3.3.2 Einfluß der Behältergröße
 - 3.3.3 Einfluß der Anfangstemperatur
 - 3.3.3.1 Das System Methan/Luft
 - 3.3.3.2 Das System Ammoniak/Luft
 - 3.3.3.3 Das System Kohlenstoff/Luft
 - 3.3.4 Einfluß des Anfangsdruckes
- 4. Theorie der Zündung von Explosionen
 - 4.1 Wärmeexplosion
 - 4.2 Kettenexplosion
 - 4.3 Funkenzündung
 - 4.3.1 Räumliche und zeitliche Temperaturverteilung im Funken
 - 4.3.2 Modell von SILVER
 - 4.3.3 Modell von KHITRIN
 - 4.3.4 "Hot-Spot" - Modell
 - 4.3.5 Verknüpfung von Zündenergie und Brennstoffkonzentration
 - 4.3.6 Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Zündenergien
- 5. Zusammenfassung
- 6. Anhang
- 7. Symbolverzeichnis
- 8. Literaturverzeichnis



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548423_0028

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Läßt man auf ein geeignetes Gemisch - bestehend aus festem, flüssigem oder gasförmigem Brennstoff und einer sauerstoffhaltigen Komponente - eine genügend starke Zündquelle einwirken, so wird eine Reaktion eingeleitet. Tritt dabei beträchtliche Druck- und Temperaturentwicklung auf, so spricht man von einer Explosion oder, wenn sich die Flammenfront mit Überschallgeschwindigkeit fortpflanzt, von einer Detonation.

Aufgabe der Arbeitssicherheit muß es sein, die trotz intensiver Bemühungen auch heute noch auftretenden Explosionsunglücke zu verhindern. Da Zündquellen mit Sicherheit selten auszuschließen sind, kann dies dadurch geschehen, daß man zündfähige Gemischzusammensetzungen vermeidet. Der Zündbereich wird durch die untere und obere Zündgrenze gegen die nichtexplosionsfähigen Gaszusammensetzungen abgegrenzt.

Die Zündgrenzen werden gekennzeichnet durch Konzentrations-einheiten (Vol-%, oder weniger üblich g/m^3) der Brennstoffkomponente. Sie geben an, bei welcher Gemischzusammensetzung sich eine Flamme gerade noch selbstständig ausbreiten kann.

Theoretisch lassen sich Zündgrenzen nur in sehr beschränktem Umfang berechnen, sodaß man meist auf experimentell ermittelte Ergebnisse angewiesen ist. Die in der Literatur zu findenden Werte streuen jedoch meist erheblich, ohne daß klar ersichtlich ist, ob das an der Versuchsanordnung oder an den Gemischeigenschaften liegt. Eine Teilaufgabe der vorliegenden Arbeit war es deshalb, unter Variation von Anfangsdruck- und Temperatur, Behältergröße- und Geometrie, Zündart- und Energie die Ursachen für diese Differenzen zu finden. Besonders sollte auch der Frage nachgegangen werden, ob eine Steigerung der Zündenergie zu extrem hohen Werten noch eine Ausweitung des Zündbereichs bewirkt.

Für die dazu nötigen experimentellen Arbeiten sollte eine Apparatur gebaut werden, mit deren Hilfe die Abhängigkeit der Zündgrenzen von möglichst vielen apparate- und gemischspezifischen Einflußgrößen untersucht werden kann. Zusätzlich sollten Beob-

achtungen des Flammenverhaltens mit einer Film- bzw. Videokamera möglich sein. Von besonderer experimenteller Bedeutung ist die Energiemessung am elektrischen Funken, der als Zündquelle dient.

Die Frage des Einflusses der Behältergröße auf die Zündgrenzen ist vor allem bei hohen Zündenergien noch unbeantwortet. Deshalb sollte die Gelegenheit benützt werden, in Großbehältern von industriellem Maßstab unter Einbeziehung von extrem starken chemischen Zündern zu experimentieren.

Neben einem umfangreichen Vergleich der Meßergebnisse mit Literaturwerten sollten die theoretischen Ansätze der Funkenzündung auf das vorliegende Problem angewendet werden und nach Möglichkeit Berechnungsgrundlagen zur Abhängigkeit der Zündenergie liefern.

2. Versuchsbeschreibung

Aus der Aufgabenstellung ist die Notwendigkeit ersichtlich, umfangreiche experimentelle Arbeiten unter Variation der apparatespezifischen Einflußgrößen durchzuführen. Dazu wurde eine Versuchsanlage projektiert und gebaut, mit der sich neben Anfangsdruck- und Temperatur auch die Zündenergie in weitem Bereich verändern läßt. Die Wahl verschieden großer Explosionsgefäße bis hin zu industriellen Maßstäben verlangte zusätzliche Untersuchungen, für welche die Berggewerkschaftliche Versuchsstrecke in Dortmund freundlicherweise ihre Anlagen zur Verfügung gestellt hat.

2.1 Versuchsanlage mit 6l-Kugelexplosionsgefäß

2.1.1 Verwendungsmöglichkeit der Apparatur

In der chemischen Industrie werden zunehmend Reaktionen unter erhöhten Druck- und Temperaturbedingungen gefahren. Die knappen Sicherheitszuschläge, die eine moderne Projektierung verlangt, setzen u. a. eine genaue Kenntnis der Zündgrenzen - gerade bei erhöhten Umgebungsbedingungen - voraus. Bisher vorliegende Literaturdaten streuen jedoch außerordentlich, sodaß sicherheitstechnisch verwendbare Zündgrenzen, d.h. Werte, die den größtmöglichen Sicherheitsbereich eingrenzen, nicht ohne weiteres übernommen werden können.

Dieses rührt zum einen daher, daß auf den Einfluß von stoff- und apparatespezifischen Größen nicht genügend eingegangen wird, und zum anderen, daß Zündkriterien unterschiedlich gewählt werden.

Eine neu zu konzipierende Versuchsanlage sollte deshalb die Variation möglichst aller Einflußgrößen zulassen, und darüberhinaus die Anwendung der gebräuchlichsten Kriterien zur Festlegung der Zündgrenze zulassen. Maßgebend dafür ist der Stand der Technik, den bereits ähnliche Apparaturen in der chemischen Industrie [1, 2, 88], der aufsichtführenden Behörde [4, 5, 6, 7] sowie der Hochschulen [8, 9] in sich vereinen. Darüber-

hinaus sollte die Versuchsanlage den erst in letzter Zeit erkannten Zusammenhang zwischen Zündbereich und hoher Zündenergie [10] sowohl bei der Bereitstellung von kapazitiver Funkenenergie (bis ca. 800 J), als auch bei deren Messung direkt an den Elektroden in besonderer Weise berücksichtigen.

Nicht zuletzt wegen den elektrischen (Hochspannung bis 8 kV) und mechanischen (Autoklaven bis 300 bar) Gefahren schien es ratsam, die kritischen Anlagenteile zum Schutz von Personal und Sachwerten im Betonbunker eines Hochdrucklabors unterzubringen. Die notwendig gewordene Fernbedienung läßt sich mit einer weitgehend automatisierten Meßtechnik kombinieren, die Routinemessungen schnell und zuverlässig ermöglicht.

Die folgende beschriebene Versuchsanlage erlaubt die Bestimmung der Zündgrenzen von Brennstoff / Sauerstoff / Inertgasgemischen bei Anfangsdrücken zwischen 0 bar (Vakuum) und ca. 50 bar, wobei dieser Druck, sofern der Explosionsdruck 300 bar nicht übersteigt, auch noch höher angesetzt werden darf. Die Anfangstemperatur reicht von Raumtemperatur bis ca. 400°C, womit in vielen Fällen bereits die Selbstzündtemperatur erreicht sein dürfte. Die Funkenenergie läßt sich von 0,001 - 800 J variieren, wobei die im Funken umgesetzte Energie direkt gemessen werden kann. Das Zündgefäß ist mit Meßeinrichtungen für die gängigsten Zündkriterien ausgestattet.

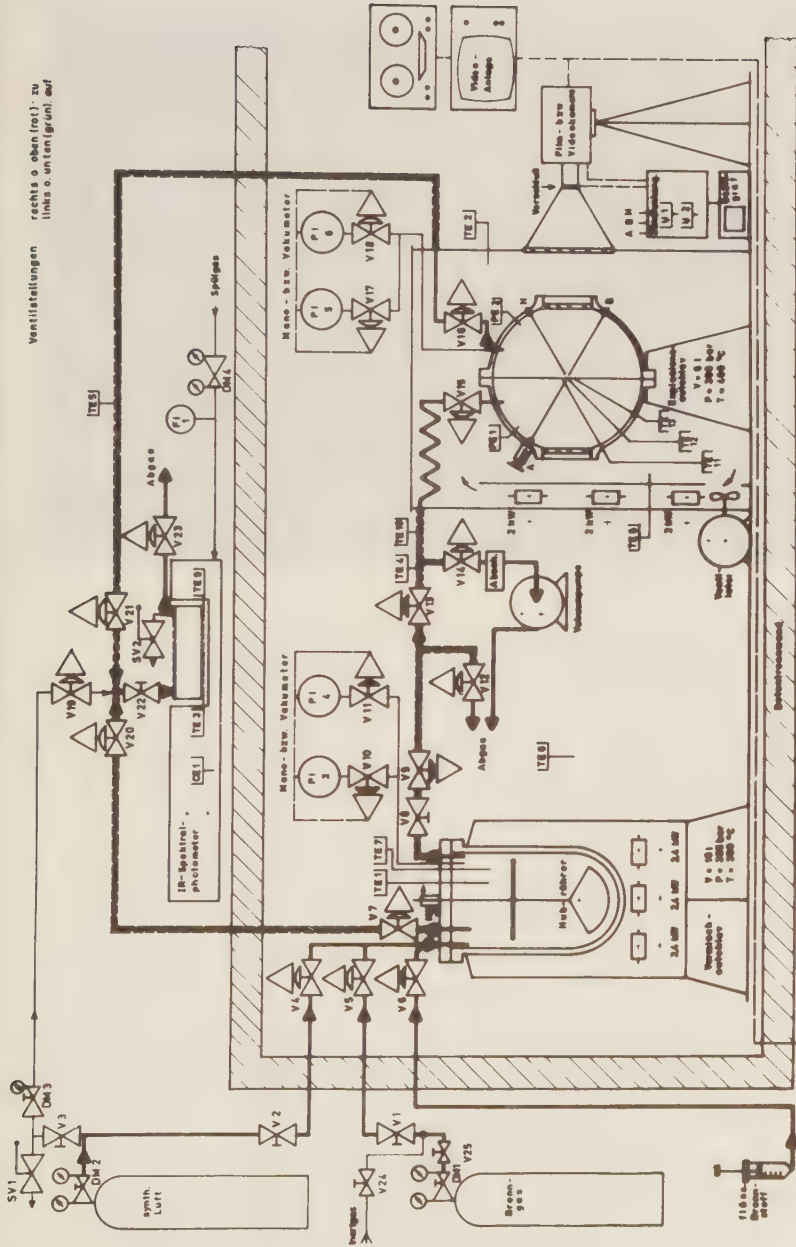


Abb. 2.1.2-I Fließbild der Versuchsanlage zur Bestimmung von Zündgrenzen

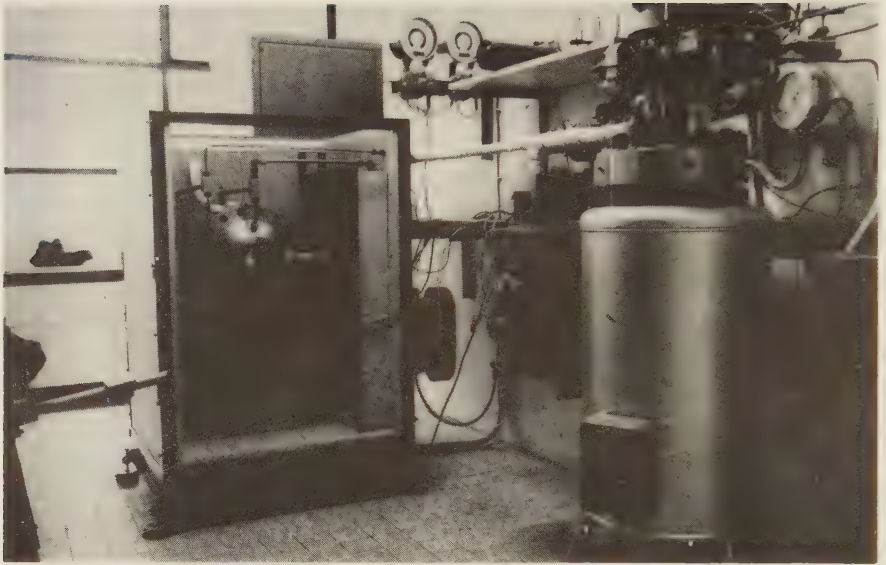


Abb. 2.1.2-II Photo der im Bunkerraum befindlichen Anlagen-
teile

2.1.2 Versuchsanordnung

2.1.2.1 Gemischaufbereitung

Prinzipiell könnte das Prüfgemisch direkt im Zündgefäß hergestellt werden, wie dies auch vielfach, z.B. bei [2, 7] , durchgeführt wird. Ein Vormischbehälter hat jedoch den Vorteil, daß

- a) ein hier eingebautes Rührsystem für die sichere und schnelle Homogenisierung des Gemisches sorgen kann,
- b) die Gaskonzentration durch Voranalyse genauer einstellbar, und eine Gemischkorrektur leicht möglich ist,
- c) ein gewisser Vorrat an gleichem Prüfgas gespeichert werden kann, was sich vor allem bei Versuchen mit unterschiedlicher Zündenergie vorteilhaft erweist,

- d) Dampf/Luft-Gemische durch einfache Totalverdampfung hergestellt werden können,
- e) bei erhöhter Versuchstemperatur die Gefahr von Selbstentzündungen durch entsprechende Wahl der Vorwärmtemperatur auszuschalten ist.

Ein Vormischgefäß, das diese Forderungen erfüllt, wurde von der Fa. Haage, Mühlheim geliefert. Es hat die Form eines stehenden Zylinders mit 10 l Inhalt und ist mit einem stopfbuchlosen Magnethubmischer ausgestattet. Der Nenndruck des Behälters aus Edelstahl ist mit 325 bar so ausgelegt, daß eine unbeabsichtigte Selbstzündung während des Mischvorganges ohne gefährliche Folgen bleibt. Selbstverständlich ist der Autoklav evakuierbar. Beheizt wird das Mischgefäß von einem drehstromgespeisten Heizmantel (3 x 2,4 kW), der mit Hilfe einer Regelstrecke (siehe 2.1.2.4.2) bis $350 \pm 1^{\circ}\text{C}$ thermostatisiert werden kann. Der Betriebszustand wird sowohl von zwei Manometern, als auch von zwei Thermoelementen angezeigt.

Um ein Brenngas/Luft-Gemisch herzustellen, läßt man zunächst die eine Komponente (in der Regel die im Unterschuß vorhandene) aus der Druckflasche einströmen, bis der gewünschte Partialdruck erreicht ist. Danach füllt man mit den weiteren Komponenten bis zum errechneten Enddruck auf. Sollte nach dem Homogenisieren des Gemisches die Voranalyse eine Korrektur angebracht erscheinen lassen, so wird das gewünschte Gas hinzugefügt, neu gemischt und analysiert.

Die Herstellung von Dampf/Luft-Gemischen geschieht in der Weise, daß das gewünschte Volumen des flüssigen Brennstoffes in eine auswechselbare Dosierspritze eingefüllt wird. Der evakuierte Vormischautoklav saugt nach Betätigung des entsprechenden Ventils den Brennstoff selbsttätig an.

Durch Totalverdampfung bei einer über der Dampfdruckkurve liegenden Temperatur und anschließender Zugabe des sauerstoffhaltigen Gases gemäß dem berechneten Partialdruck wird mit Unterstützung des Hubmischers ein homogenes Prüfgemisch erzeugt. Auch hier kann eine Probe direkt ins Analysengerät geleitet

werden. Gemischkorrekturen durch Zusetzen von Gas sind jederzeit möglich. Um eine Kondensation zu verhindern, müssen die durchströmten Leitungen und Armaturen deutlich über den Taupunkt des jeweiligen Dampfes aufgeheizt werden. Dies ist mit einer Temperaturregeleinrichtung bis $300 \pm 5^{\circ}\text{C}$ ohne weiteres möglich.

2.1.2.2 Explosionsautoklav

Die Flammenausbreitung in einem Versuchsgefäß ist nicht unabhängig von dessen Geometrie. Besonders bei Gemischen, deren Zusammensetzung einer Zündgrenze entspricht, reicht die vorhandene Energie gerade noch zur Fortpflanzung der Flamme aus (Definition der Zündgrenze). Wärmesenken, wie z.B. Gefäßwände, müssen daher das Wärmegleichgewicht stören und den Zündbereich einengen.

Neueste Standardisierungsbemühungen [2] gehen davon aus, daß bei einem 6 l Zylinder $H/D = 1$ kein Wandeinfluß mehr zu erwarten ist, der die selbsttätige Ausbreitung der Flamme hindern könnte [9]. Umsomehr müßte eine Kugel von 6 l Inhalt, die ja immerhin einen Radius von ca. 112 mm aufweist, von Wandeffekten unbeeinflußt sein.

Der unter diesem Gesichtspunkt gebaute Explosionsautoklav aus Edelstahl (Werkst. 1. 4571; Fa. Hofer, Mühlheim) ist in Abb. 2.1.2.2-I dargestellt. Aufgebaut ist der Autoklav aus zwei Halbkugeln, die über Dehnschrauben miteinander verflanscht sind. An Öffnungen sind vorhanden:

- a) zwei in horizontaler Blickrichtung gegenüberliegende Fenster mit 110 mm $\emptyset$, die wahlweise mit Quarzglas oder - bei höheren Ausgangsdrücken unumgänglich - mit Stahlplatten abgedeckt werden können. Gleichzeitig dienen diese Öffnungen als hochwillkommene Handlöcher, um schnell an den Innenraum des Autoklaven heranzukommen.
- b) Gasein- bzw. Auslaß

- c) drei Thermoelementeinführungen
- d) zwei Drucksondenbohrungen
- e) drei Elektrodeneinführungen

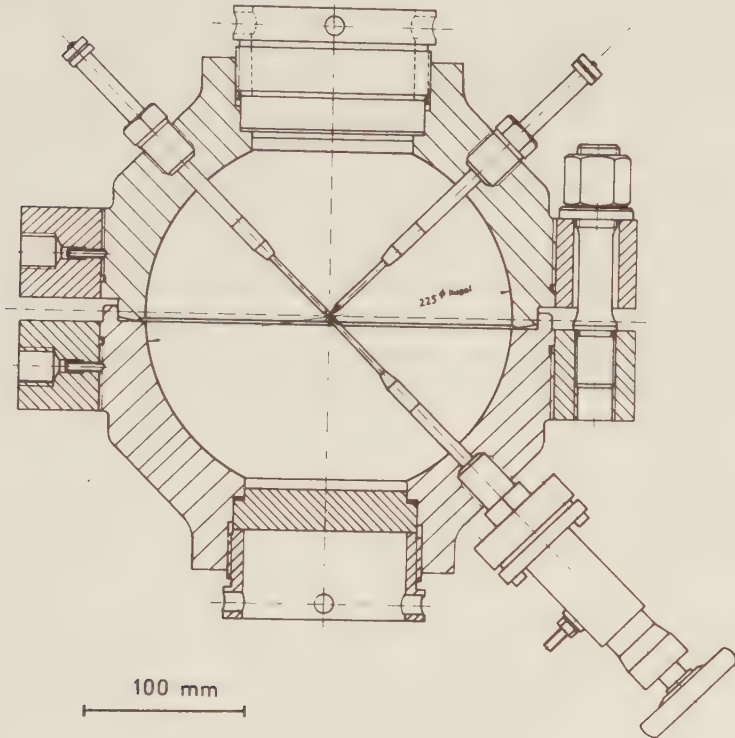


Abb. 2.1.2.2-I Explosionsautoklav mit Elektrodenanordnung

Die maximalen Betriebsdaten betragen 300 bar bei 400°C Temperatur. Somit können Zündgrenzen bei erhöhten Anfangsbedingungen untersucht werden.

Dazu ist freilich eine Thermostatisierung erforderlich, um das Explosionsgefäß mit Nebenaggregaten auf konstanter Temperatur zu halten. Zu diesem Zweck ist der Autoklav in einem elektrisch

beheizten Umluftthermostat untergebracht, der sich bei ähnlichen Aufgabenstellungen bereits mehrfach bewährt hat [9, 11]. Dort sind auch ausführliche Konstruktionsunterlagen zu finden.

Davon abweichend ist die Strömungsrichtung der umgewälzten Heißluft: Der Ventilator ist unten angebracht, die angesaugte Luft durchströmt das aus sechs Siliziumkarbid-Heizstäben zu je 1 kW Heizleistung bestehende Register und tritt oben in den Nutzraum des Thermostaten ein. Die Temperaturregelstrecke (siehe 2.1.2.4.2) gestattet die Einstellung von Raumtemperatur bis $450 \pm 1^{\circ}\text{C}$. In Abb. 2.1.2-II ist der Thermostat bei entfernten Ober- und Seitenteilen gut zu erkennen.

Das in den Autoklav einströmende Prüfgemisch hat bereits eine Rohrschlange mit überdimensionierter Wärmeaustauschfläche passiert, die sich ebenfalls im Thermostat befindet. Auf diese Weise gelingt es, das Gemisch auf Thermostattemperatur zu bringen, nachprüfbar durch die im Explosionsautoklav eingebauten Thermoelemente.

Zum Evakuieren der beiden Autoklaven ist eine Vakuum-Pumpe erforderlich. Hierfür wurde eine Drehschiebepumpe (Fa. Balzer, Nordenstadt) ausgewählt, die $12 \text{ m}^3/\text{h}$ bei 0,01 mbar Enddruck leistet. Diese reichlich dimensionierte Pumpe wurde in Verbindung mit der auf NW 6 vergrößerten Saugleitung gewählt, um den Pumpvorgang zu verkürzen, der den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt des Versuchsablaufes darstellt.

Zur Kontrolle der Vakua sind die Manometer PI3 bzw. PI5 angebracht, während Überdrücke in den Autoklaven durch die Manometer PI4 bzw. PI6 angezeigt werden. Mit diesen Meßeinrichtungen gelingt es auch, den Gemischdruck vor der Zündung einzustellen bzw. zu kontrollieren.

2.1.2.3 Zündung

Zur Zündung von brennbaren Gemischen hat sich der Kondensatorfunken am geeignetsten erwiesen [12, 13, 14]. Einerseits kann die Zündenergie reproduzierbar variiert werden, und ande-

rerseits ist ein sehr großer Energiebereich durch Parallelschalten von Kondensatoren realisierbar.

Dazu wurde in Zusammenarbeit mit der Zentralen Elektronikwerkstatt des Fachbereiches Ingenieurwissenschaften (ZEW) ein Zündfunkengerät entwickelt und gebaut. Mit Hilfe von Stoßkondensatoren (Fa. Esta, Landshut, nach VDE 0560) unterschiedlicher Kapazität und einer zwischen 0 und 8 kV stufenlos einstellbaren Gleichstromquelle können Zündenergien zwischen 0,001 und ca. 800 J bereitgestellt werden. Die Forderung nach Fernbedienbarkeit einerseits und die Einbindung des Gerätes in die Versuchsprogrammierung und Datenerfassung andererseits bedingen einen hohen elektronischen Aufwand, der aus den Schaltbildern im Anhang zu erkennen ist (Abb. 6-I - 6-VI)

Um die Übertragungswege möglichst kurz (ca. 50 cm) zu halten, sitzt das Zündfunkengerät unmittelbar neben dem Explosionsautoklaven, während der Steuereinschub in die Schaltwarte integriert ist. Die Leitungen bestehen aus Cu-Rohr ($15 \times 1 \text{ mm } \varnothing$) das neben seinem großen Querschnitt (22 mm^2) auch den Skin-Effekt gering hält. Namentlich bei hohen Frequenzen - die Oberwellen liegen weit im Megahertzbereich [15] - würde der Wechselstromwiderstand bei einem Massivleiter merklich ansteigen.

Die Hauptelektroden sind mit den Zuleitungen verschraubt, wobei auch hier wieder auf geringe Übergangswiderstände geachtet wurde ($60 \mu\Omega$, siehe 2.1.2.5.4). Die Konstruktion der Hochspannungs- bzw. Masseelektrode ist aus Abb. 2.1.2.3-I zu ersehen.

Frühere Konstruktionen [9] bzw. [15] mußten weiterentwickelt werden, um sowohl die extremen Umgebungsbedingungen (400°C , 300 bar) als auch die hohen Durchschlagsspannungen von 8 kV gegen Autoklavenmasse zu berücksichtigen. Eine weitere Schwierigkeit stellt der unvermeidliche Rußbelag auf den Elektroden dar, der Kriechströme auf der Hochspannungselektrode verursachen kann. Mit dem aufsteckbaren Überschlageschutz 26 kann diese Gefahr gering gehalten werden. Die auswechselbaren Elektrodenenden ($4 \text{ mm } \varnothing$) sind aus Wolfram gefertigt, dessen Eig-

nung als Elektrodenmaterial kürzlich von BALLAL et al. [16] bestätigt wurde. Die Masselektrode kann mittels einer Mikrometerspindel von 0 - 8 mm in radialer Richtung verschoben werden. Damit läßt sich ein Elektrodenabstand einstellen, der die Zündfähigkeit des Funkens durch Wärmeabgabe an die Elektroden nicht mehr beeinträchtigt. Während LEWIS und v. ELBE [12] der Ansicht sind, daß bei einem Elektrodenabstand ≥ 2 mm kein "Quenching"-Effekt mehr auftritt, hat SWETT [17] gefunden, daß - um dieselbe Bedingung zu erfüllen - der Elektrodenabstand gleich dem Durchmesser sein muß. Eine neuere Arbeit [16] kommt zu dem Ergebnis, daß sowohl zunehmender Abstand als auch Dicke der Elektroden eine stetige Erhöhung der Mindestzündenergie zur Folge hat.

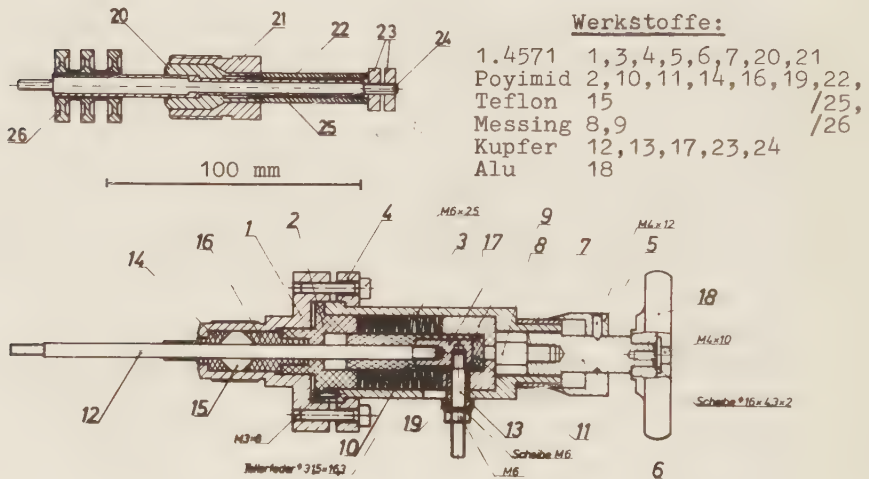


Abb. 2.1.2.3-I Schnitt durch Hochspannungselektrode (oben) und Masselektrode (unten)

Ein anderer Gesichtspunkt ist, daß bei hoher Zündspannung der Elektrodenabstand größer gehalten werden muß, um ungewollte Entladungen zu vermeiden.

Die Entladung der Kondensatoren über die Funkenstrecke erfolgt nicht selbstständig bei einer bestimmten Überschlagspannung, sondern wird durch Vorionisation ausgelöst. Man benützt dazu einen vom Zündfunkengerät gelieferten Induktionsfunken, der über eine spitze Hilfselektrode in den Raum zwischen den Hauptelektroden eingebracht wird und damit den Funkenstromkreis schließt. Die Energie des Hilfsfunken ist trotz der hohen Zündspannung von ca. 20 kV gegenüber der im Kondensator gespeicherten Energie zu vernachlässigen. DIETLEN [15] konnte für eine ähnliche Anordnung die Hilfsenergie mit $2,5 \times 10^{-5}$ J ermitteln. Tatsächlich ist auch in keinem Fall eine Entzündung des Gasgemisches durch den Hilfsfunken allein ausgelöst worden.

Die Elektroden sind in waagrechter Ebene in den Explosionsautoklaven eingebaut, um eine ungestörte Flammenausbreitung nach oben zu ermöglichen. Abb. 2.1.2.1-I zeigt die komplette Elektrodenanordnung.

Das tatsächliche Funkenvolumen spielt bei theoretischen Überlegungen eine wichtige Rolle. Es wurden deshalb photographische Funkenbilder (Abb. 2.1.2.3-II) angefertigt, die, beginnend bei 0,01 J in dekadischen Schritten, bis etwa 800 J reichen. Diese Energieabstufung entspricht den bei Zündversuchen tatsächlich angewandten Einstellungen.

Die etwas unregelmäßigen Funkenumrisse sind durch flächengleiche Kreise gemittelt worden. Somit erhält man die angegebenen Funkendurchmesser. Dabei wird davon ausgegangen, daß die Oberfläche der Funkenkugel mit der photographisch erfaßten Lumineszenzgrenze des Funkenplasmas zusammenfällt.

Die Funkenaufnahmen in Luft dürften sich nicht von denjenigen in Brenngas/Luft-Mischungen unterscheiden, da die Funkendauer stets geringer ist als die Induktionsperiode der chemischen Reaktion im Funkenvolumen. Zumindest für Gemische mit geringem Brennstoffgehalt konnte dies durch Kontrollmessungen nachgewiesen werden [15].



$E_B [J]$	0,01	0,1	1
$d [mm]$	2	4	8



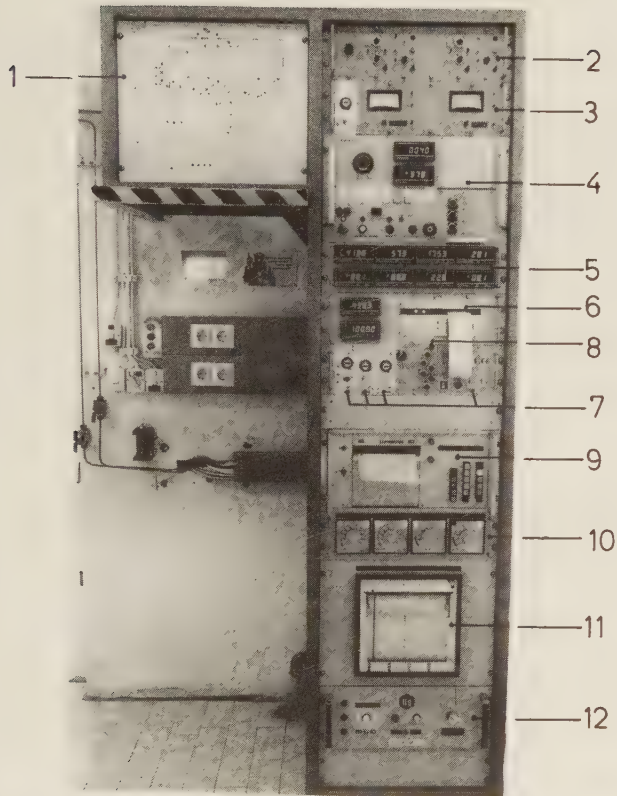
$E_B [J]$	10	100	800
$d [mm]$	18	31	44

100 mm

Abb. 2.1.2.3-II Photographische Aufnahmen von Zündfunken in Luft

2.1.2.4 Steuer- und Regeleinrichtung

Sämtliche Schalter, Regler, Kontrolllampen, Meß-, Rechen- und Datenerfassungsgeräte sind in übersichtlicher Weise in einem Schaltschrank (19" - Einschubtechnik) zusammengefaßt, wobei sich der Schaltzustand der jeweiligen Komponenten aus dem zentralen Leuchtschaltbild ersehen läßt.



- 1 Leuchtschaltbild
- 2 Piezoelektrische Meßkette
- 3 Spitzenanzeiger
- 4 Zündfunktengeräteinschub mit Programmierer
- 5 Digitale Datenerfassung
- 6 BCD - Drucker
- 7 DMS - Meßkette, Meßverstärker, digitale Geber
- 8 Linearisierer
- 9 Lichtstrahlloszillograf
- 10 Temperaturregler
- 11 12 - Punkt - Kompensationsschreiber
- 12 Hubmischer - Steuereinschub

Abb. 2.1.2.4-I Photo des Schaltschranks

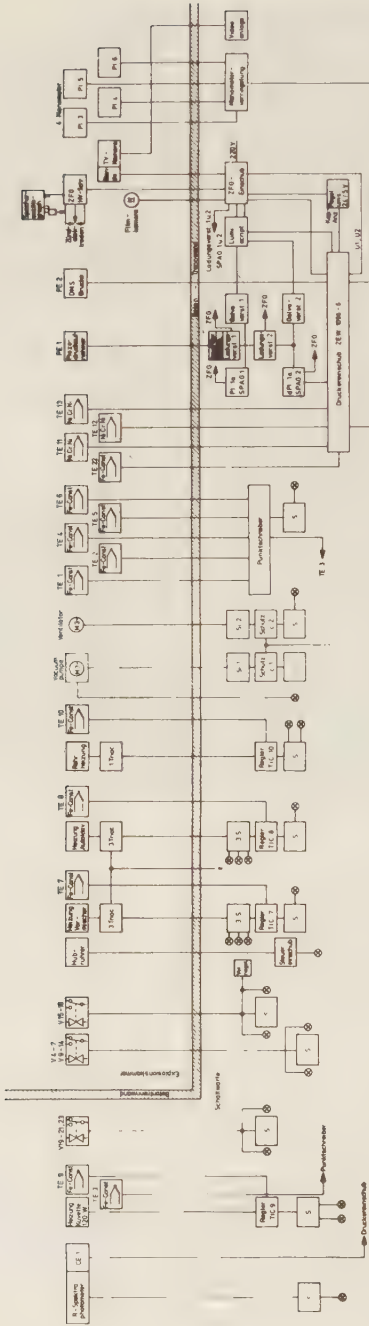


Abb. 2.1.2.4-II Blocksaltbild der Meß- und Regeleinrichtungen

2.1.2.4.1 Ansteuerung der Ventile

Wie aus dem Verfahrensfließbild ersichtlich, sind zahlreiche Ventile nötig, um einen sinnvollen Versuchsablauf sicherzustellen. Der maximal zu erwartende Explosionsdruck von 300 bar und die teilweise korrosiven Brennstoffe erfordern den Einsatz von Hochdruckventilen aus Edelstahl. Die eigentliche Schwierigkeit lag in der fernbedienten Ansteuerung der Ventile, da Magnetventile nicht die erforderlichen Stellkräfte, die beim Hochdruckbetrieb nötig sind, aufbringen können. Der Einsatz von pneumatischen Ventilen hätte zusätzlich eine umfangreiche Pneumatiksteueranlage erfordert.

Für diesen Anwendungsfall geeigneter ist dagegen die Kombination aus beiden Systemen. Mit einem tasterbetätigten Impuls-Magnetventil (Fa. Skinner, USA) wird eine aus dem Preßluftnetz entnommene Hilfsluft gesteuert, die ihrerseits das Hochdruck-Membranventil (Fa. Autoklav Engineers, USA) betätigt. Ein mit der Ventilspindel verbundener Quittierschalter zeigt mittels farblich gekennzeichnete Leuchtdioden die tatsächliche Ventilstellung auf der Schaltwarte an.

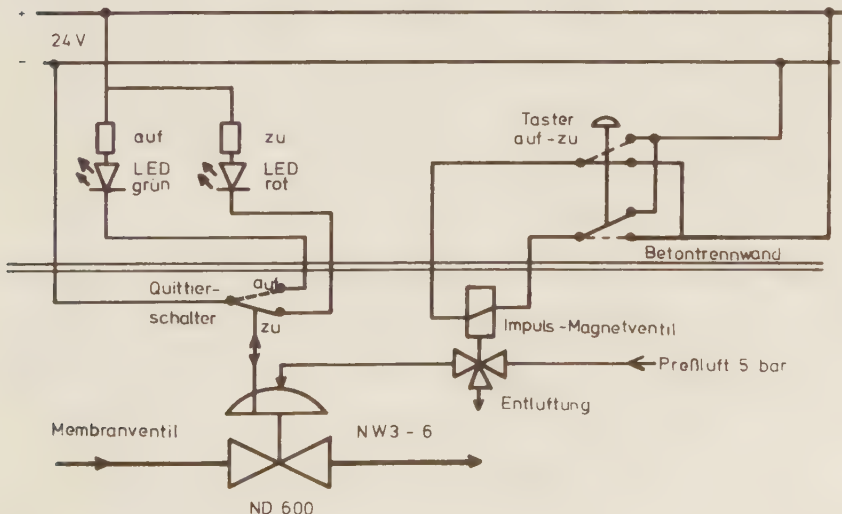


Abb. 2.1.2.4.1-I Fernbedienbare Ventilbetätigung

2.1.2.4.2 Temperaturregelkreise

Die für notwendig befundene Thermostatisierung des Vormisch- und Explosionsautoklaven, der Gasküvette sowie der verbindenden Rohrleitungen erfordert vier Regelkreise etwa gleicher Charakteristik. Ein Regelkreis besteht aus

- a) einem Zweipunkt - DPID - Regler "Plastocomp" (Fa. Withof, Kassel) mit verstellbarem Proportionalband, Soll- und Istwertanzeige. Die Einstell- bzw. Anzeigetoleranz des Gerätes beträgt $\leq 1\%$,
- b) einem Fe/Konstantan Thermoelement (Fa. Philips, Kassel, Typ FA 4S1000) als Istwertangeber, das auch bei Zimmertemperatur eine noch verwertbares Signal liefert. Eine elektronische Nullpunkt-Temperaturkompensation ist bereits im Regler eingebaut,
- c) einem mit 500 W belastbaren Schaltkontakt als Stellgröße.

Um die beträchtlichen Stromstärken durch die Autoklavenheizregister zu steuern, dienen TRIAC - Stufen (Fa. Withof, Kassel). Mit einem geringen Hilfsstrom, über den zugehörigen Regler geliefert, vermag dieser elektronische Schütz bis max. 30 A zu schalten. Führt man den Hilfsstrom noch über sog. Energiedichtewähler, so können die drei Phasen des Drehstromnetzes einzeln angesteuert werden. Insbesondere bei niedrigen Thermostatterperaturen läßt sich die Heizleistung gut dem jeweiligen Wärmebedarf anpassen, ohne die Regler (TIC 7 und TIC 8) überfordern zu müssen.

Die Begleitheizung der Rohrleitungen (5 x 800 W) ist einphasig ausgelegt und wird über eine vom Regler TIC 10 angesteuerte TRIAC - Stufe versorgt. Die Heizung der IR - Küvette ist mit 120 W so bescheiden, daß allein der Schaltkontakt des Reglers TIC 9 genügt.

2.1.2.4.3 Programmierung des Versuchsablaufes

Explosionen sind in der Regel rasch ablaufende Vorgänge. Die während eines Versuches notwendigen Messungen müssen gleichzeitig erfolgen, und können daher nur von einem automatisch arbeitenden Gerät zuverlässig erledigt werden. Das Problem konnte mit dem Bau einer elektronischen Versuchsprogrammierung gelöst werden. Neben der automatischen Inbetriebsetzung von Meßgeräten gestattet dieses System auch den instationären Anlaufvorgang der Antriebsmotoren von Filmkamera und UV - Schreiber auszuschalten. Der Abschaltvorgang kann so gesteuert werden, daß teures Filmmaterial bzw. UV - Schreibpapier weitmöglichst eingespart wird.

Betätigt man den Taster "Programm - Start", so laufen die auf der Schemaskizze dargestellten Vorgänge ab:

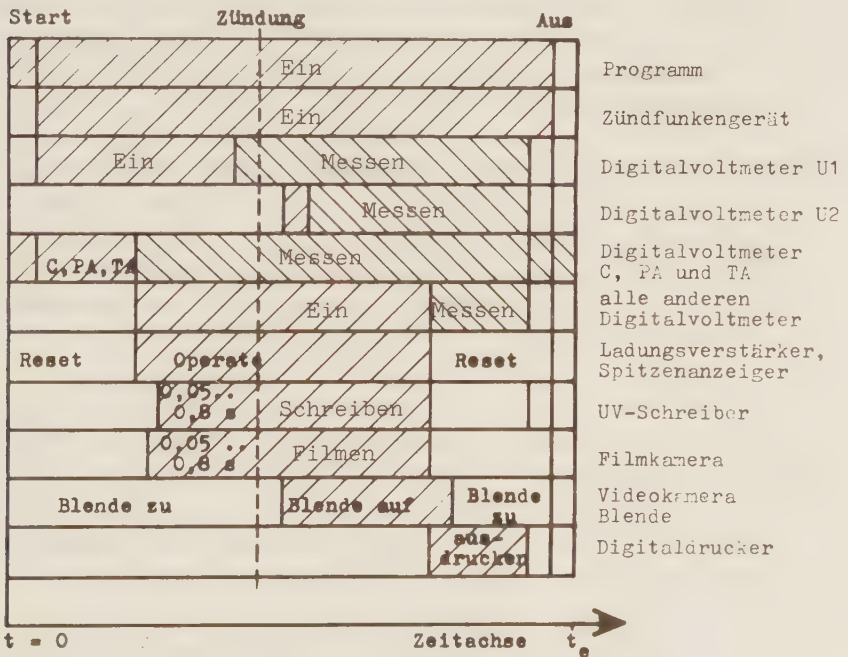


Abb. 2.1.2.4.3-I Programmierung des Versuchsablaufes

Mit einem Knopf "Programm-Unterbrechung" ist es möglich, das Programm an jeder beliebigen Stelle zu stoppen. Damit können Versuchsbedingungen noch während des Versuches geändert werden. Die mit regelbaren R-C-Gliedern variabel gemachten Zeitstufen erlauben es, den Programmablauf an die zu erwartende Versuchsdauer anzupassen. Jeder Programmablauf bzw. jede Unterbrechung endet mit dem Kurzschließen der Hochspannungskondensatoren, sodaß an keiner Stelle versehentlich Hochspannung anliegen kann.

2.1.2.5 Meßeinrichtungen und Datenerfassung

2.1.2.5.1 Gaskonzentrationsmessung

Die Herstellung eines gasförmigen Brennstoffgemisches von gewisser Konzentration kann allein dadurch geschehen, daß man die Komponenten in genau bekannten Mengenverhältnissen mischt. Die Mengenanteile können dabei volumetrisch, etwa mit Gasmischpumpen [11], gravimetrisch durch Einwiegen [2] oder über das mit Druckmessern kontrollierte Partialdruckverhältnis [2, 14] bestimmt werden.

Eine Analyse des fertigen Gasgemisches erscheint jedoch in vielen Fällen ratsam, besonders wenn die beteiligten Gase oder Dämpfe nicht ideales Verhalten zeigen. Auch Fehlermöglichkeiten, die entweder an der Apparatur (z.B. geringe Undichtigkeiten, schlechtes Vakuum) oder an den Versuchsbedingungen (z.B. hohe Ausgangsdrücke) liegen, begründen die Kontrolle des Prüfgemisches kurz vor der Zündung.

Prinzipiell stehen zwei Möglichkeiten der Analyse zur Verfügung:

- a) Gasanalyse der Brennstoffkomponente, die wohl häufiger angewandte Methode
- b) Analyse des Sauerstoffanteils [1]

Bei Zweistoffgemischen findet man durch Differenzbildung die andere Komponente.

Für den Fall a) werden sowohl optische Methoden (Interferometrie [9], Spektrometrie [2]) als auch Gaschromatografie [2, 8] und, wesentlich seltener, chemische Verfahren eingesetzt. Im vorliegenden Fall fiel die Entscheidung auf die Infrarot-Spektrometrie, weil diese Methode sowohl qualitative als auch quantitative Ergebnisse liefert und dazu für Mehrstoffgemische einsetzbar ist. Außerdem wird - unumgänglich für die elektronische Datenerfassung - ein der Gaskonzentration proportionales elektronisches Ausgangssignal geliefert, das verzögerungsfrei anliegt.

Die IR-Spektrometrie bedient sich der Tatsache, daß Atomgruppierungen mit kovalenter Bindung infrarote Strahlung der Wellenlänge zwischen 1 und 500 μm absorbieren. Die Absorption erfolgt exakt bei der Wellenlänge, die der dazugehörigen Bindungsenergie entspricht (Resonanz). Neben diesen Valenzschwingungen können im fernen Infrarotgebiet Rotationsschwingungen auftreten, die hier aber außer Betracht bleiben sollen. Eine ausführliche Darstellung ist VOLKMANN [19] zu entnehmen.

Trägt man die Wellenlänge gegen die Absorption auf, so erhält man das sog. IR-Spektrum. Dies ist ein Diagramm, das die optischen Eigenschaften einer Substanz innerhalb eines Spektralbereiches angibt (siehe Abb. 2.1.2.5.1-I). Die Abszisse ist in die Einheiten des betreffenden Spektralgebietes unterteilt (meist Wellenlängen in μm und Wellenzahl in cm^{-1}), die Ordinaten in die Maßzahlen einer Photometrischen Größe (meist Transmission oder Extinktion in %).

Die linear in Wellenzahl geteilte Abszisse sagt über die qualitative Zusammensetzung der Prüfsubstanz etwas aus, denn jede Bindung im Molekül ruft eine spezifische Absorptionsbande hervor, die charakteristisch für die geprüfte Verbindung ist. Mit Hilfe eines Spektrenatlases, z.B. [20] kann die gesuchte Substanz identifiziert werden.

Aus der Ordinate ist dagegen die quantitative Zusammensetzung ersichtlich. Sie ergibt sich aus dem Maß der Absorption, oder - meßtechnisch einfacher - aus deren komplementären Größe, der

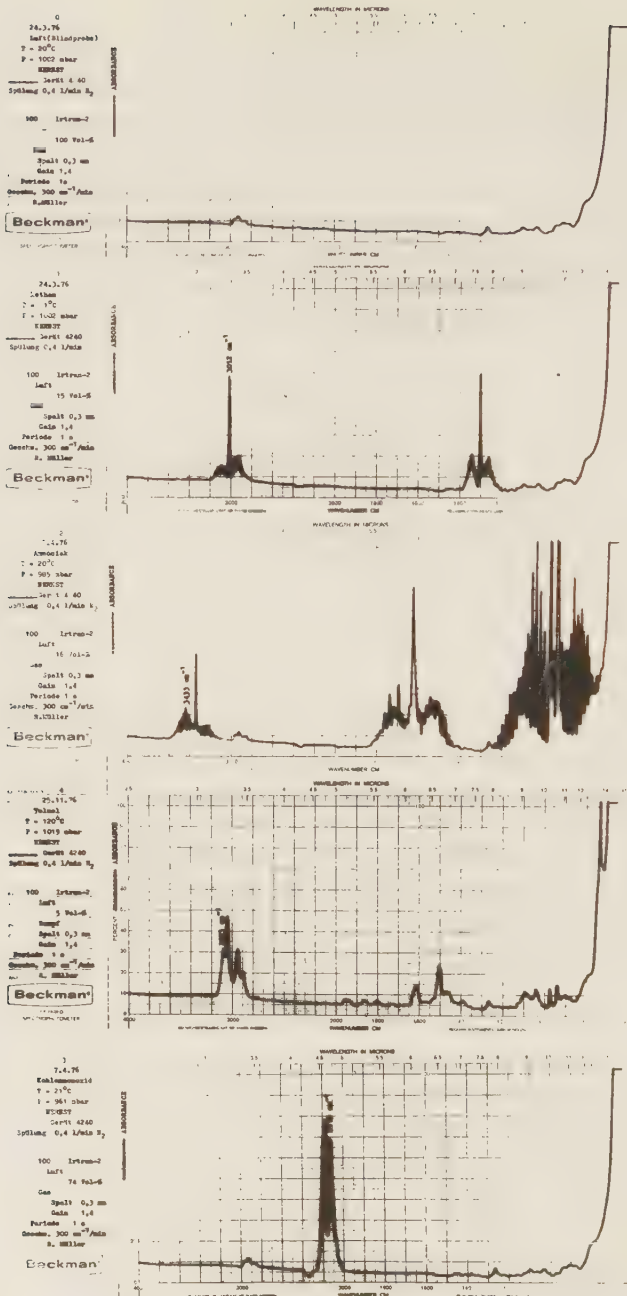


Abb. 2.1.2.5.1-I IR-Spektren der untersuchten Substanzen

Durchlässigkeit (Transmission). Letztere ist definiert als Bruchteil der Intensität eines monochromatischen Strahls, der von der Probe der Schichttiefe b durchgelassen wird.

Die Tiefe der Absorptionsbande nennt man ihre Intensität. Sie hängt neben apparate- und substanzspezifischen Einflüssen von der Zahl absorptionsbereiter Teilchen im Lichtweg ab, d.h. von der Schichttiefe b und der Konzentration c . Den Zusammenhang beschreibt das BOUGUER-LAMBERT-BEERSche Gesetz, wobei der Extinktionskoeffizient ϵ eine wellenabhängige Stoffkennzahl darstellt.

$$I = I_0 \exp(-\epsilon c b) \quad (2.1.2.5.1-1)$$

oder logarithmiert

$$\ln \frac{I_0}{I} = \epsilon c b$$

Der Logarithmus der reziproken Durchlässigkeit wird Extinktion oder auch - nach angelsächsischem Vorbild - Absorbance A genannt.

$$A = \epsilon c b \quad (2.1.2.5.1-2)$$

Die angegebene Beziehung erlaubt es, IR-Spektren zur Konzentrationsbestimmung auszuwerten. Die Maximalextinktion, gemessen an der Bandenspitze, steigt linear mit der Konzentration c an.

Zwar wäre eine theoretische Berechnung von ϵ möglich [19], leider führen aber apparatespezifische Einflüsse wie z.B. Reflexions- und Streuverluste zu unvermeidlichen Abweichungen vom BEERSchen Gesetz. Um diese Einflüsse zu eliminieren, ist eine Eichung erforderlich, die auch die Auswirkungen fehlerhafter Schichtdickenbestimmung kompensiert. Mit Hilfe von Gasmischpumpen (Fa. Wösthoff, Bochum, Genauigkeit $\pm 0,03$ Vol-%) wurden Eichgemische erzeugt, um deren Extinktion in einer Gasküvette zu ermitteln.

Die Toluoleichung wird dergestalt ausgeführt, daß in die evakuierte Gasküvette aus einer μ l-Spritze die berechnete Menge an Flüssigkeit injiziert wird. Bei einer definierten Temperatur über dem Siedepunkt wird total verdampft und anschließend mit Luft auf Atmosphärendruck aufgefüllt. Freie Konvektion homogenisiert das Eichgemisch.

Die Eichdiagramme mit der Gaskonzentration c als Abszisse und der vom IR-Gerät angegebenen Extinktion A als Ordinate sind bei festgehaltener Wellenlänge (Daten siehe Abb. 2.1.2.5.1-I) dargestellt.

Auffallend ist der nichtlineare Verlauf der Meßpunkte, der eine beträchtliche Abweichung vom BEERschen Gesetz signalisiert. Nach KEMMNER [21] ist diese Krümmung auf konzentrationsabhängige, intermolekulare Wechselwirkungen, mangelnde Monochromasie und Nullpunktsfehler zurückzuführen. Um dennoch ein lineares Signal für die Datenerfassung zu erhalten, mußte eine Linearisierer gebaut werden (in Zusammenarbeit mit der ZEW), der die Krümmung der Arbeitskurve ausgleicht. Der Linearisierer ist in den Schaltschrank eingebaut (siehe Abb. 2.1.2.4-I) und kann dort bedient werden. Er muß natürlich für alle zu erwartenden Proben und Eichkurven vorbereitet sein. Mit einem System, das eine gekrümmte Linie durch einen Satz von sechs Geraden einstellbarer Steigung approximiert, ist diese Forderung zu erfüllen. Approximationsintervalle sind äquidistant vorgegeben, die Steigungen hingegen können mit je einem Wendelpotentiometer reproduzierbar eingestellt werden:

	Stellung des Potentiometers					
Probe	1	2	3	4	5	6
CH_4	936	207	157	146	175	069
NH_3	845	137	191	223	290	265
CO	941	105	300	315	208	012
C_7H_8	737	235	454	470	398	483

Tabelle 2.1.2.5.1-III Einstellung am Linearisierer

Bei diesen Einstellungen hat der Linearisierer die in Abb. 2.1.2.5.1-II durch ausgezogene Kurven dargestellten Kennlinien. D.h., speist man das Linearisierglied mit der Eingangsspannung U_E , die der Extinktion A entspricht, so erhält man auf der Ausgangsseite die Ausgangsspannung U_A , die - jetzt linear - der Volumenkonzentration c entspricht.

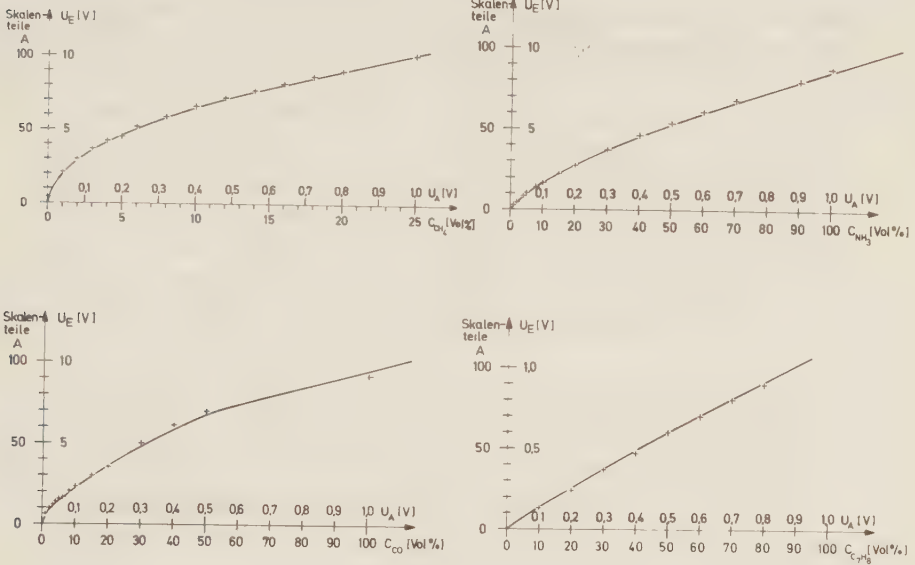


Abb. 2.1.2.5.1-II Eichpunkte und Linearisierkennlinien für Methan, Ammoniak, Kohlenmonoxid und Toluoldampf

Wie den Diagrammen zu entnehmen ist, stimmen die von einem X-Y-Schreiber aufgezeichneten Kennlinien - keinesfalls dürfen sie mit Ausgleichsgeraden verwechselt werden - recht gut mit den Eichpunkten überein. Lediglich bei CO könnte die Linearisierung besser sein.

Es muß besonders darauf hingewiesen werden, daß die IR-Messungen speziell bei Gasen druck- und temperaturabhängig sind. Des-

halb muß stets dafür gesorgt sein, daß während der Messung die gleichen Bedingungen herrschen wie bei der Eichung. Dasselbe gilt für den Abgleich bzw. die Einstellung der Geräteparameter Nulllinie, 100%-Linie, Balance, Gain und Spaltbreite. Selbstverständlich muß die bei Messung und Eichung gewählte Bande (die sog. Schlüsselbande) übereinstimmen.

Zur Auswahl der geeignetsten Meßbande wäre zu bemerken, daß es im wesentlichen zwei Kriterien gibt:

- a) die zu erwartende Extinktion A soll zwischen 0,3 und 0,7 zu liegen kommen. Einerseits ist hier die Empfindlichkeit dA/dc am größten, andererseits treten in diesem Bereich die geringsten Fehler auf, wie WEITKAMP [22] durch umfangreiche Fehlerrechnungen nachweisen konnte. Von den Möglichkeiten, A in den günstigsten Bereich zu bringen, ist die Öffnung des Spaltes vorzuziehen, da sie die Genauigkeit steigert.
- b) die Meßbande darf nicht durch Banden anderer Komponenten überlagert sein. Diese Schwierigkeit war in den untersuchten Fällen nicht vorhanden, denn die Bestandteile der synthetischen Luft sind ausschließlich Elementmoleküle, die keine Absorption zeigen. Dieser Vorteil allerdings bringt den stets zu bedenkenden Nachteil mit sich, daß elementare Brennstoffe wie z.B. H_2 IR-meßtechnisch nicht zugänglich sind.

Zum IR-Spektralphotometer ist zu sagen, daß es sich um ein Zweistrahlgerät mit Filter-Gitter-Monochromator handelt (Fa. Beckman, München, Typ IR - 4240). Seine technischen Daten:

Wellenzahlenbereich	4000 - 250 cm^{-1}
Auflösung	0,5 - 1 cm^{-1}
Wellenzahlengenauigkeit	1,5 - 3 cm^{-1}
Photometrische Genauigkeit	1%
Falschlichtanteil	1%
Energiequelle	Nernst-Stift
Fenstermaterial der Gasküvette	"Irtran-2" (ZnS)

Gerätebeschreibungen finden sich in einschlägigen Handbüchern [20, 21] sowie in Firmenschriften. Das Blockschaltbild der installierten Meßkette sieht wie folgt aus:

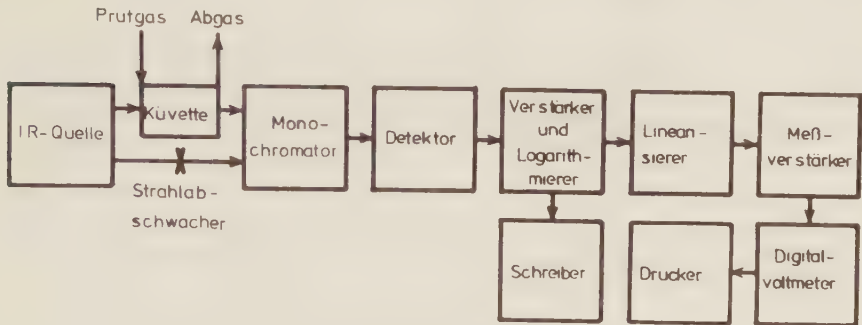


Abb. 2.1.2.5.1-III Blockschaltbild der IR-Meßeinrichtung

Um den Ausgang des Linearisierers an den Eingang des Digitalvoltmeters anzupassen, ist ein Meßverstärker eingebaut. Er dient dazu, einen Abgleich vorzunehmen, wenn sich mit Hilfe eines äußeren Standards (z.B. kalibriertes Prüfgas) zeigt, daß sich die Steilheit der Eichkurven verändert hat.

Die mit der beschriebenen Meßanordnung erreichbare Genauigkeit hängt sowohl von den eingestellten Geräteparametern, als auch von der Art und dem Konzentrationsbereich des untersuchten Gases ab. Bei günstigen Voraussetzungen lassen sich Fehlergrenzen von $\pm 0,05$ Vol-% erreichen, bei ungünstigen Voraussetzungen - insbesondere bei sehr hohen Gaskonzentrationen - beträgt die Fehlergrenze bis zu 0,5 Vol-%.

2.1.2.5.2 Druck- und Druckanstiegsmessung

Der im explodierenden Gasgemisch registrierte Druckverlauf kann zur Ableitung eines Zündkriteriums dienen. Die zur Druckmessung infrage kommenden Systeme müssen sich durch ein schnelles An-

sprechverhalten und Temperaturunabhängigkeit auszeichnen, und dürfen keine Rückwirkung auf die Explosion selbst haben. Während früher mechanische Druckabnehmer üblich waren [14], wird heute vielfach die Forderung nach einer elektrischen Datenerfassung des Meßsignals gestellt.

Geeignete Meßprinzipien sind hier sowohl das piezoelektrische als auch das piezoresistive System. Sie unterscheiden sich durch die Art der Druckaufnehmer; einmal handelt es sich um einen Quarzkristall, das andere Mal um einen Dehnungsmeßstreifen. Üblich ist je nach Aufgabenstellung sowohl die eine (z.B. Berggewerkschaftliche Versuchsstrecke [6]) als auch die andere Methode (z.B. Bundesanstalt für Materialprüfung [7]). Um die systemspezifischen Vorteile beider Meßprinzipien zu nutzen, sind beide Systeme in die Anlage installiert worden. Damit erreicht man außerdem die ständige Gegenkontrolle völlig unabhängig arbeitender Meßanordnungen.

Die zur Beurteilung einer Explosion interessanten Größen sind der maximale Explosionsdruck $P_{\max}$ und der maximale Druckanstieg $(dP/dt)_{\max}$. $P_{\max}$ ist die für den Umsatzgrad im Gemisch charakteristische Größe und wird auch zur Auslegung von Druckentlastungsöffnungen explosionsgefährdeter Apparate herangezogen. Der maximale Druckanstieg hingegen wird von der Reaktionsgeschwindigkeit des Gemisches bestimmt und ist ein Maß für die Brisanz der Explosion. Beide Größen können aus dem mitgeschriebenen Druckverlauf ersehen werden (Oszillogramm siehe Abb. 2.1.2.5.6-II). Da die Druckkurve stets ein Maximum durchläuft, ist $P_{\max}$ leicht zu ermitteln. Der maximale Druckanstieg ergibt sich grafisch aus der steilsten Tangente an die Druckverlaufskurve [6].

Zur automatischen Meßwerterfassung muß das vom Druckaufnehmer gelieferte $P(t)$ -Signal jedoch elektronisch aufbereitet werden. Eine Differenzieranordnung bildet die Funktion $dP/dt(t)$. Beide Signale werden auf einem UV-Lichtstrahlloszillografen (Fa. Hartmann und Braun, Frankfurt, Typ 153) mitgeschrieben. Je ein Spitzenanzeigeglied ermittelt $P_{\max}$ und $(dP/dt)_{\max}$. Die Werte werden von Digitalvoltmetern (Fa. Büster, Gernsbach, Typ DVM

300) festgehalten und an einen BCD-Drucker (Fa. Ziegler, Reyth, Thermopapiersystem) weitergegeben (Beispiel siehe Abb. 2.1.2.5.6-I). Beide Meßketten sind in nachfolgendem Blockschaltbild dargestellt:

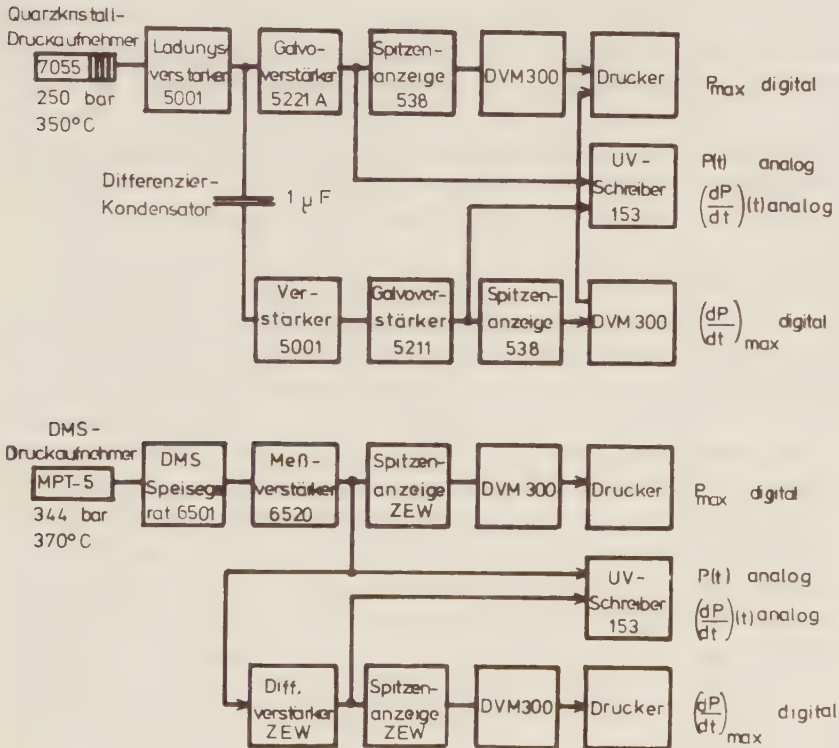


Abb. 2.1.2.5.2-I Blockschaltbild der piezoelektrischen(oben) und der DMS-Druckmeßkette (unten)

Die maximale Thermostattemperatur von 400°C stellt hohe Anforderungen an die Druckaufnehmer. Die sind zwar als Hochtemperaturaufnehmer ausgelegt, benötigen aber wegen der Umgebungstemperatur Kühlung. Dazu wurden die Aufnehmer von Kühlluft angeströmt, welche über ein isoliertes Rohr zugeführt

wird. Darin verlaufen auch die gleichzeitig mitgekühlten Anschlußkabel für die Aufnehmer.

Der Vorteil des Quarzkristalldruckaufnehmers (Fa. Kistler, Ostfildern, Typ 7055) ist seine hohe Empfindlichkeit (56 pC/bar). Diese wirkt sich besonders bei niedrigen Explosionsdrücken, also nahe den Zündgrenzen, günstig aus. Die hohe Ansprechgeschwindigkeit (40 kHz Eigenfrequenz) erlaubt extrem schnelle Explosionen zu messen.

Den Nachteil des piezoelektrischen Prinzips, nur kurzzeitige Druckdifferenzen feststellen zu können, besitzt der Dehnungsmeßstreifen nicht. Der DMS-Aufnehmer (Fa. Buster, Gernsbach) kann Absolutdrücke anzeigen, was besonders bei Messungen mit erhöhtem Ausgangsdruck wichtig ist. Die geringe Empfindlichkeit verursacht jedoch Signalrauschen im unteren Druckbereich. Trotz Temperaturkompensation ist die Drift bei erhöhten Ausgangstemperaturen größer als beim Quarzkristallaufnehmer.

Die Eichung (siehe auch [9]) der Meßketten erfolgte mit Hilfe der in den Meßverstärkern eingebauten Kalibriereinrichtungen (innere Eichung). Zusätzlich wurde mit zwei Federrohrmanometern der Genauigkeitsklasse 0,6 (Fa. Wika, Klingenberg) geeicht, die ihrerseits mit einer Druckwaage (Fa. Schäffer u. Budenberg, Hanau) von 0,1% Genauigkeit kalibriert wurden (äußere Eichung). Beide Eichmethoden weichen beim piezoelektrischen Verfahren nur um 0,18% voneinander ab. Damit wird die vom Hersteller zugesicherte Linearität des Druckaufnehmers noch unterschritten.

2.1.2.5.3 Temperaturmessung

Die Temperaturmessung in Flammen stellt ein Problem dar, dessen Lösung bisher mit folgenden Mitteln versucht wurde:

- a) Einsatz von Thermoelementen [9, 23, 25, 29, 70]
- b) schlierenoptische- und holografische Verfahren [26, 27, 71]
- c) pyrometrische Verfahren [28, 72]

- d) indirekte Verfahren, z.B. über das Teilchenspurverfahren [29]
- e) Spektroskopieverfahren [71, 73, 74]

Für eine stationäre Flamme ("flat flame") sind die genannten Verfahren zur Temperaturbestimmung geeignet. Eine in hohem Maße instationäre Flamme hingegen - wie sie eine ablaufende Explosion darstellt - ist durch die zeitliche Änderung des Temperaturfeldes gekennzeichnet. Dies hat zur Folge, daß die angeführten Verfahren wegen zu tragem Ansprechverhalten (a,c), Berücksichtigung nur eines Feldpunktes (a,b,c) sowie Beeinflussung der Meßgröße durch das Meßverfahren selbst (a,d) ungeeignet sind.

2.1.2.5.3.1 Thermographieverfahren

Ein relativ neues Meßverfahren stellt die videografische Auswertung der Infrarotstrahlung eines Stoffes dar [30, 75], auch Thermographie genannt (Fa. AGA, Schwalbach, Typ Agatherm Thermovision 680, sowie Fa. Atomika, München, Typ Spectratherm 800). Das Meßsystem besteht aus einer IR-empfindlichen Fernsehkamera, die den zu messenden Strahlungssender abtastet, hier z.B. die sich hinter einem geeigneten Fenster ausbreitende Kugel Flamme. Die natürliche Infrarotstrahlung der Flamme gibt ihr Temperaturfeld wieder. Auf einen empfindlichen InSb-Detektor gebündelt, wandelt sich die Strahlung in ein elektrisches Signal um. Verstärkt und mit dem Schreibstrahl synchronisiert gelangt es auf den Bildschirm eines Monitors, wo ein sog. Wärmebild des Objekts erscheint. Zur deutlichen Unterscheidung der Temperaturzonen lassen sich die Isothermenfelder farbig codieren. Der Meßbereich bewegt sich zwischen einer Objekttemperatur von $-30 - 2000^{\circ}\text{C}$, die feinste Auflösung beträgt ca. 1°C .

Das Verfahren wurde im Rahmen eines Vorversuches anhand einer Methan-Bunsenflamme geprüft. Abb. 2.1.2.5.3.1-I zeigt das Wärmebild mit zwei willkürlich ausgewählten Isothermen (Linien gleicher Temperatur).

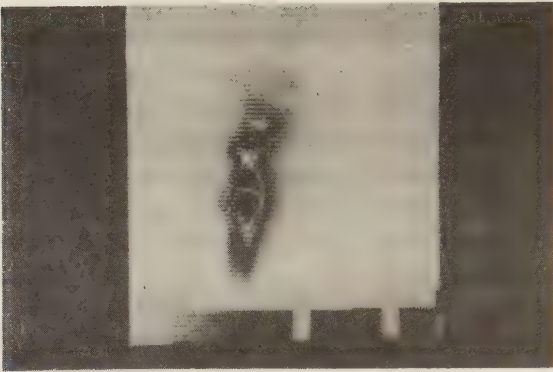


Abb. 2.1.2.5.3.1-I Wärmebild einer Methanbunsenflamme

Den Isothermen können diskrete Temperaturen erst nach einer Eichung, wie sie z.B. an einem Flachflammenbrenner mit Thermoelementen erfolgen könnte, zugeordnet werden.

Die meßtechnische Lösung dieses Problems sowie die Frage nach der geringen zeitlichen Auflösung (ca. 16 Bilder/s) gehen jedoch weit über den zeitlichen und finanziellen Rahmen dieser Arbeit hinaus.

Die von CHRISTNER [9] gezeigte große Bedeutung der Flammentemperatur zur Berechnung von Zündgrenzen läßt die Fortführung der Arbeit auf diesem Gebiet für zwingend notwendig erscheinen.

2.1.2.5.3.2 Messung mit Thermoelementen

Aus Trägheitsgründen ist ein Thermoelement nicht geeignet, "wahre" Flammentemperaturen zu messen. Gleichwohl taugt es zur Registrierung der Flammenausbreitung, indem es anzeigt, ob sich in Richtung des eingesetzten Thermoelements eine Flamme ausbreitet oder nicht.

Das bislang von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

(PTB) [5] vorgeschlagene Verfahren setzt eine Thermoelement 15 mm über die Zündquelle. CHRISTNER [9] ordnete in gleichem Abstand je ein Thermoelement in die drei Raumrichtungen an, sodaß die Information über die Ausbreitungsrichtung der Flamme dazugewonnen wird.

Diese sinnvolle Anordnung der Thermoelemente wurde beibehalten, wenngleich auch der Abstand von der Zündquelle auf 30 mm erhöht werden mußte. Erst bei diesem Abstand bleiben die Thermoelemente während der stärksten Zündung (800 J) in Luft vom Funken unberührt (siehe auch Abb. 2.1.2.3).

Eine Verbesserung des Ansprechverhaltens ist durch den Einsatz von extrem dünnen (0,25 mm Mantel- $\varnothing$) NiCr/Ni-Thermoelementen (Fa. Philips, Kassel, Typ Thermocoax TM 2ABACO25/1000) gelungen, die eine Halbwertszeit von ca. 10 ms besitzen. Durch Schutzkapillaren gestützt sind diese empfindlichen Meßsonden jedoch der thermischen Beanspruchung von wiederholten Explosionen nicht gewachsen. Für den Routinebetrieb sind deshalb weniger empfindliche Thermoelemente mit 0,5 mm Manteldurchmesser (Fa. Philips, Typ Thermocoax CI 3S 1000) eingesetzt.

Die Thermospannung jedes Thermoelements wird von einem speziellen Meßverstärker (Eigenbau ZEW) in ein auf Celsiusgrade skaliertes Signal umgewandelt. Eine Temperaturkompensation mit Bezugstemperatur von 20°C ist eingebaut. Das Meßsignal kann mit dem UV-Lichtoszillograf aufgezeichnet werden (100°C/cm). Spitzenanzeigestufen geben parallel dazu die maximal erreichte Temperatur über ein Digitalvoltmeter an den BCD-Drucker weiter (siehe Kapitel 2.1.2.5.6).

Zur Kontrolle der Versuchsbedingungen müssen außerdem eine Reihe konstant zu haltender Temperaturen registriert werden:

Vormischautoklaventemperatur	mit Meßstelle	TE 1
Explosionsautoklaventemperatur	" "	TE 2
Gasklivettentemperatur	" "	TE 3
Rohrleitungstemperatur	" "	TE 4, TE 5
Raumtemperatur	" "	TE 6

Diese Messungen sind unproblematisch und werden mit gebräuchlichen Fe/Konstantan-Thermoelementen (Fa. Philips, Kassel, Typ Thermocoax FA 4S 1000) ausgeführt. Meßwertaufnehmer ist ein 12-Punkt-Kompensationsschreiber (Fa. Siemens, Karlsruhe) mit einem Meßbereich von 0 - 450°C.

2.1.2.5.4 Energiemessung am Zündfunken

Die einfachste Methode, die Energie eines kapazitiven Funkens zu bestimmen, besteht in der Ermittlung der vom Kondensator abgegebenen elektrischen Energie. Für die im Kondensator gespeicherte Energie gilt:

$$E_B = 1/2 C U_1^2 \quad (2.1.2.5.4-1)$$

Die im Kondensator verbleibende Restenergie wird durch die Beziehung

$$E_R = 1/2 C U_2^2$$

dargestellt. Die abgegebene Nettoenergie ist demnach

$$E_N = 1/2 C (U_1^2 - U_2^2) \quad (2.1.2.5.4-2)$$

Dabei geht man stillschweigend davon aus, daß die gesamte Nettoenergie auch zwischen den Elektroden umgesetzt wird. Verluste in den Zuleitungen bleiben außer Betracht. Während einige Autoren [4, 13, 34] diese Verluste als vernachlässigbar ansehen, stellen andere [35, 15] einen beträchtlichen Energieschwund im Funkenstromkreis fest. Klarheit kann nur die Energiemessung direkt an den Elektrodenenden bringen.

Basierend auf der Gleichung

$$E = \int_0^t u(t) i(t) dt \quad (2.1.2.5.4-3)$$

ist es nötig, den zeitlichen Verlauf von Strom und Spannung zu messen. Mit Hilfe eines Elektronenstrahloszillografen stellt dies keine Schwierigkeit dar [7]. Die gleichzeitige Multipli-

kation der Signale oder gar die letztlich erforderliche Integration bedeuten dagegen erhöhten meßtechnischen Aufwand, da stets mit einer hochfrequent schwingenden Entladung des Zündfunktensystems zu rechnen ist.

Freilich ist es möglich, durch künstliche Erhöhung der Induktivität den Entladungskreis zu einer aperiodischen Schwingung zu zwingen, um dann grafische Multiplizier- bzw. Integrierverfahren anwenden zu können [15, 36]. Oder man beeinflusst die Signalform durch pulsgesteuerte Rechteckentladungen so, daß auch hier diese Auswerttechniken möglich sind [16]. Diese Methoden sind aber nur ratsam, wenn es sich um verhältnismäßig geringe Zündenergien, etwa um Mindestzündenergien wie bei den zitierten Arbeiten, handelt. Sehr hohe Zündenergien lassen sich dagegen nur realisieren, wenn Verluste im Zündkreis minimiert werden.

Betrachtet man das Ersatzschaltbild (Abb. 2.1.2.5.4-I) des Zündstromkreises, so kann man unschwer den Reihenschwingkreis erkennen.

Die im Kreis vorhandenen Widerstände Funkenwiderstand R_F + Verlustwiderstände $R_{V1} + R_{V2}$ + Meßwiderstand R_M werden zum Ersatzwiderstand R zusammengefaßt.

Der Kondensator C , der über den Relaiskontakt S mit der Gleichspannung U geladen werden kann, entlädt sich ab dem Zeitpunkt $t = 0$ über Wirkwiderstand R und Induktivität L mit dem Strom i . Die Spannungssumme muß nach dem 2. Kirchhoffschen Gesetz Null ergeben:

$$u_L + u_R - u_C = 0 \quad (\text{für } t > 0) \quad (2.1.2.5.4-4)$$

$$\text{oder } L(d^2Q_t/dt^2) + R(dQ_t/dt) + (Q_t/C) = 0$$

$$\text{da } u_L = L(di/dt) = L(d^2Q_t/dt^2)$$

$$u_R = R i = R(dQ_t/dt)$$

$$u_C = -U = - (Q_t/C)$$

wobei Q_t den Zeitwert der Ladung ($i = (dQ_t/dt)$) darstellt.

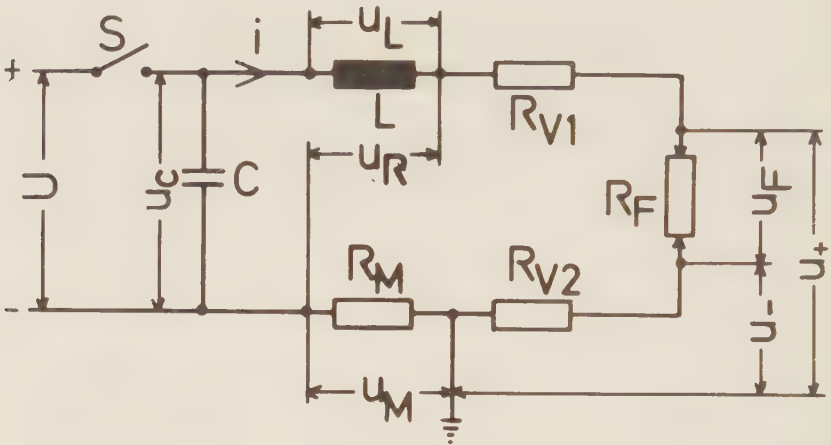


Abb. 2.1.2.5.4-I Ersatzschaltbild des Funkenstromkreises

Will man den zeitlichen Verlauf der Kondensatorspannung u_C erhalten, so genügt die Umformung mit $Q_t = -C u_C$

$$(d^2 u_C / dt^2) + (R/L) (du_C / dt) + (u_C / LC) = 0 \quad (2.1.2.5.4-5)$$

Diese homogene lineare Dgl. 2. Ordnung stellt die bekannte Schwingungsgleichung dar.

Essollen nun die in der Elektrotechnik üblichen [31] Abkürzungen eingeführt werden.

$$\text{Abklingkonstante} \quad \delta = (R/2L)$$

$$\text{Kennkreisfrequenz} \quad \omega_0 = \sqrt{1/LC}$$

$$\text{Eigenfrequenz} \quad \omega = \sqrt{\omega_0^2 - \delta^2}$$

Damit wird die Gleichung 2.1.2.5.4-5 zu

$$(d^2 u_C / dt^2) + 2 \delta (du_C / dt) + \omega_0^2 u_C = 0$$

Die allgemeine Lösung hat die Form

$$u_C = K_1 e^{p_1 t} + K_2 e^{p_2 t} \quad (2.1.2.5.4-6)$$

worin bedeutet

$$p_{1,2} = -\delta \pm \sqrt{\delta^2 - \omega_0^2}$$

Die Wurzel dieser Gleichung kann imaginär, reell oder Null sein, je nachdem, in welchem Verhältnis der Widerstand R zu den Größen L und C steht.

Wurzel reell	$\delta > \omega$	aperiodische Schwingung
Wurzel imaginär	$\delta < \omega$	periodische Schwingung
Wurzel Null	$\delta = \omega$	aperiodischer Grenzfall

Da im vorliegenden Fall ausschließlich periodische Schwingung beobachtet wurde, genügt die Betrachtung der imaginären Wurzel

$$p_{1,2} = -\delta \pm j\sqrt{\omega_0^2 - \delta^2} = -\delta \pm j\omega$$

Somit ergibt sich der Spannungsverlauf aus den beiden partikulären Lösungen

$$u_C = e^{-\delta t} (K_1 e^{+j\omega t} + K_2 e^{-j\omega t})$$

Unter Substitution der komplexen Konstanten K_1 und K_2 erhält man bei gleichzeitiger Einführung der Anfangsbedingungen

$$t = 0, \quad u_C = -u = U_0, \quad i = -C (du_C / dt) = 0$$

$$u_C = U_0 e^{-\delta t} [\cos(\omega t) + (\delta/\omega) \sin(\omega t)] \quad (2.1.2.5.4-7)$$

Der Verlauf der Spannung an der Induktivität im Kreis ergibt sich aus:

$$u_L = - U_0 e^{-\delta t} \cos(\omega t) + (\delta/\omega) \sin(\omega t) \quad (2.1.2.5.4-8)$$

Den Stromverlauf erhält man durch Differenzieren des Spannungsverlaufes u_C ($i = - C (du_C/dt)$) :

$$i = (U_0/\omega L) e^{-\delta t} \sin(\omega t) \quad (2.1.2.5.4-9)$$

Die Multiplikation von Strom und Spannung ergibt die Leistungsfunktion

$$N = (U_0^2/\omega L) e^{-2\delta t} [\sin(\omega t) \cos(\omega t) + (\delta/\omega) \sin^2(\omega t)] \quad (2.1.2.5.4-10)$$

Die Integration liefert schließlich die Energiefunktion

$$E = (U_0^2/4\omega L) e^{-2\delta t} \left\{ (1/\omega^2 + \delta^2) \left[-2\delta \sin(2\omega t) + (\delta^2 - \omega^2/\omega) \cdot \cos(2\omega t) \right] - (1/\omega) \right\} \quad (2.1.2.5.4-11)$$

Zur Messung des Strom- und Spannungsverlaufes wird ein Zwei-Kanal-Multiplizier-Speicheroszillograf (Fa. Philips, Typ PM 3253) verwendet. Seine Bandbreite beträgt 50 MHz, die Anstiegszeit 7 ns bzw. 12 ns für den Multiplikator. Das Stromsignal i erzeugt am koaxialen Meßwiderstand R_M (Fa. Zirrgiebel, Darmstadt, Typ ISM 100, $R = 1\text{ m}\Omega$, Anstiegszeit = 2 ns) einen Spannungsabfall u_M , der dem Kanal Y_B des Oszillografen zugeführt wird [32] .

Probeweise durchgeführte Strommessungen mit einer Hallsonde, die den Funkenstromkreis nicht mit dem zusätzlichen Verlustwiderstand belastet, haben zu keinem anderen Ergebnis geführt. Dies ist verständlich, da der gemessene Gleichstromwiderstand des gesamten Kreises ca. 39 $\text{m}\Omega$ beträgt (Messung mit Mikroohmmeter Fa. Aiop, Frankreich, Typ TSR2), während der Meßwiderstand mit 1 $\text{m}\Omega$ dagegen vernachlässigbar gering ist.

Der Spannungseingang Y_A wird von einem kompensierten Hochspannungstastkopf (Fa. Tektronix, Typ P-6015, 1000X, 3pF, 100 $\text{M}\Omega$) versorgt, der wahlweise an der Anode (u_+) bzw. an der Kathode (u_-) angeschlossen werden kann. Die Abschirmung der gesamten

Meßanordnung sowie die Erdungsmaßnahmen erfolgten nach den Regeln der Hochspannungstechnik [33] .

Der Meßversuch geht in der Weise vor sich, daß nach "Programm-Start" am Zündfunktengerät die vorgewählten Kondensatoren auf die gewünschte Spannung aufgeladen werden. Anschließend, vom Hochspannungsnetz getrennt, geht die Entladung über die vom Hilfsfunken leitend gemachte Funkenstrecke vonstatten. Dabei löst der positive Anstieg der Stromflanke die interne Oszillografen-Triggenierung bei einmaliger x-Ablenkung der im Chopperbetrieb arbeitenden Kanäle aus.

Verwendet man das im Oszillografen eingebaute Multiplizierglied $Y_A \times Y_B$, so lassen sich durch Kombination von Einstrahlbetrieb, Speicherstellung und Sofortbildkamera die im Bild 2.1.2.5.4-II dargestellten Funktionen $i = f(t)$, $u_+ = f(t)$ und $u_+ i = N_+ = f(t)$ aufzeichnen. Achtung! Strom und Leistung haben aus schaltungstechnischen Gründen (Polung von R_M , siehe Ersatzschaltbild) negatives Vorzeichen.

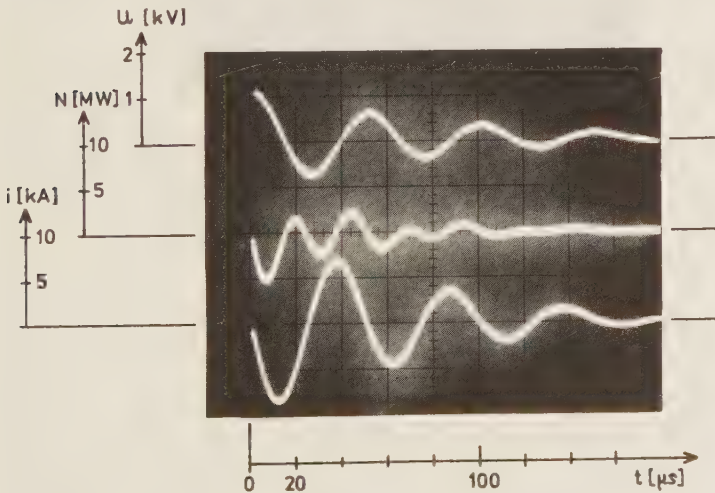


Abb. 2.1.2.5.4-II Spannungs-, Leistungs- und Stromverlauf an der Anodenklemme ($E_B = 100 \text{ J}$)

Die Leistungsdifferenz zwischen Pluselektrode und Massenelektrode stellt die im Funken verbrauchte Leistung dar. Abbildung 2.1.2.5.4-III zeigt anschaulich den durch zwei getrennte Messungen auf denselben Schirm erzielten Leistungsverlauf. Die Zündenergie ergibt sich schließlich nach Gleichung 2.1.2.5.4-3 durch Integration der Leistungsfunktion. Der im Oszillograf I eingebaute Integrator arbeitet mit 100 ms Halbwertszeit nicht schnell genug. Deshalb wird der Momentanwert des N-Signals entnommen und einem speziell angepaßten Integrierglied (Eigenbau ZEW) zugeführt.

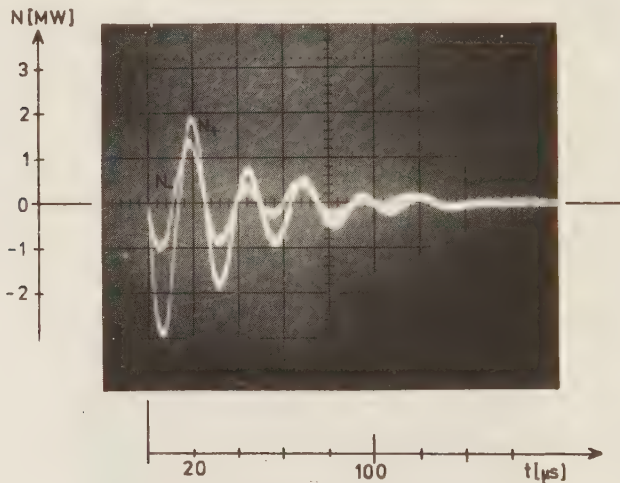


Abb. 2.1.2.5.4-III Leistungsverlauf an den Elektrodenklemmen

Mit einer Zeitkonstante von 1 ms bei einer Genauigkeit von ca. 5 % wird die Fläche unter der Leistungsfunktion ermittelt und auf dem Speicheroszillograf II (Fa. Tektronix, Typ 7633) dargestellt (Abb. 2.1.2.5.4-IV). Die zwischen den Elektroden freigewordene Energie ergibt sich schließlich aus der Energiedifferenz von Anoden- und Kathodenmessung, wobei die Spannung unmittelbar an den Elektroden spitzen abgenommen wurde (siehe Abschnitt b).

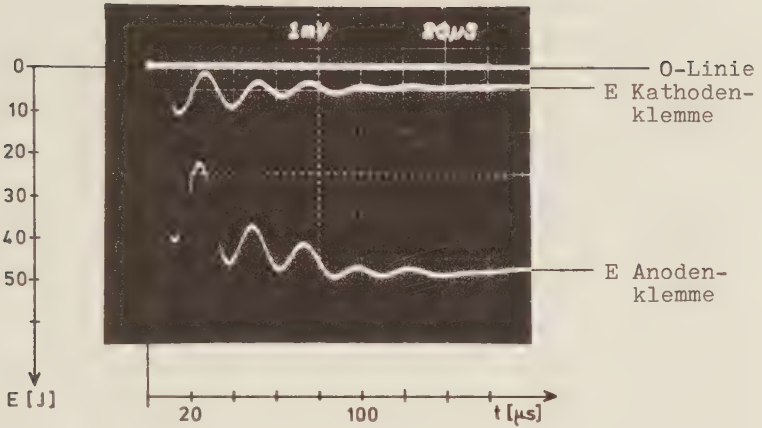


Abb. 2.1.2.5.4-IV Energiemessung an den Elektrodenklemmen
($E_B = 100 \text{ J}$)

Die gesamte Meßanordnung läßt sich aus dem Blockschaltbild er-
sehen:



Abb. 2.1.2.5.4-V Blockschaltbild der Energiemessung

Zur Kontrolle der meßtechnischen Ergebnisse wurde die Flächen-
bestimmung auch durch Auswägen von Meß- und Einheitsflächen
durchgeführt. Im Rahmen der beschränkten Genauigkeit dieser
grafischen Methode wurde gute Übereinstimmung mit den elektro-
nisch ermittelten Energiewerten erzielt.

Die Meßergebnisse sind tabellarisch zusammengestellt und enthalten neben den Ergebnissen der Energiemessung an Anode und Kathode zum Vergleich auch die aus dem Kondensator geflossene Energie E_N . Außerdem sind die vom Oszillografen abgelesene Zündfunkendauer t_e und Funkenfrequenz f angegeben:

C	μF	0,05	0,05	0,2	2	20	31	31,85
U_1	kV	0,200	0,632	1	1	1	2,54	7,10
U_2	V	14	17	21	27	45	73	234
E_B	J	0,001	0,01	0,1	1	10	100	803
E_N	J	0,000995	0,00998	0,0999	0,9992	9,98	99,92	802
E_+	J	-	-	0,044	0,45	4,4	31	305
E_-	J	-	-	0,008	0,07	1,1	11	115
E_F	J	-	-	0,036	0,38	3,3	20	190
t_e	μs	-	1,3	8	36	75	170	240
f	kHz	-	384	190	68	23,2	20	19,8
L	μH	-	3,45	3,51	2,74	2,35	2,04	2,03

Tabelle 2.1.2.5.4-VI Ergebnisse der Energiemessung am Zündfunken

Bei der Diskussion der Ergebnisse ergeben sich folgende Gesichtspunkte:

a) Nettoenergie

Bemerkenswert ist der geringe Betrag der Restenergie, die ungenutzt in den Stoßstromkondensatoren verbleibt. Sie erreichte in keinem Fall mehr als 1 % der Bruttozündenergie. Bei einer ähnlichen Zündanordnung [9] mit normalen MP-Kondensatoren betrug die Restenergie durchschnittlich 20 % von E_B . Dieser Erfolg dürfte auch auf die verlustarmen Zuleitungen und die geringen Übergangswiderstände der Stoßstrom-Relaiskontakte (Fa. Seba, Baunach) zurückzuführen sein. Durch die spezielle Konstruktion beträgt der Ruheübergangswiderstand ca. $2 \text{ m}\Omega$, der bei Stromdurchgang wegen des gebildeten Lichtbogens noch

um eine Größenordnung geringer sein dürfte. Eine Alterung der Kontakte war nach ca. 4000 Funkenversuchen nicht durch einen höheren Übergangswiderstand nachweisbar.

b) Funkenenergie

Die im Funkenvolumen freiwerdende Energie beträgt nur ca. 20 - 40% der Bruttozündenergie. Damit konnten Messungen von DIETLEN [7] bestätigt werden, der zu ähnlich ernüchternden Ergebnissen kommt.

Abb. 2.1.2.5.4-VII zeigt ein Histogramm, das die im Funkenkreis interessierenden Energiebeträge grafisch darstellt. Man achte auf den logarithmischen Maßstab, der die Energieverluste geringer erscheinen läßt als sie tatsächlich sind.

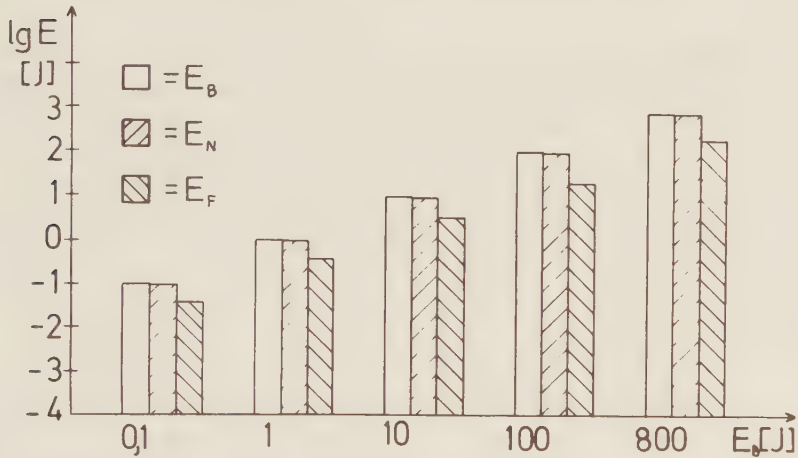


Abb. 2.1.2.5.4-VII Darstellung der Brutto-, Netto- und Funkenzündenergie

Als Verlustquellen im Funkenstromkreis kommt hauptsächlich die Hochspannungselektrodenhalterung (Innenwiderstand $33 \text{ m}\Omega$) in Frage. Tatsächlich zeigen Messungen zwischen Anschlußklemme und Spitze der Elektrode einen Energieverlust von 15% (gemessen bei $E_B = 100 \text{ J}$). Das ist nahezu der im Funken freiwerdende Energiebetrag. Konstruktive Verbesserungen müßten deshalb an dieser Stelle ansetzen.

c) Funkenfrequenz und Funkendauer

Beide Parameter - ohne Schwierigkeit vom Oszillografenschirm ablesbar - werden neben der Zündenergie für die Zündfähigkeit von Funken verantwortlich gemacht. Während SWETT [17] und LEFEBVRE [16, 36] je nach Untersuchungsbedingungen die wirkungsvollste Funkendauer zwischen 5 und 100 μs angeben, nennen KONO et al. in einer unlängst erschienenen Arbeit

[37] die Funkenfrequenz von ca. 100 kHz als optimale Zünd-eigenschaft des Kondensatorfunken. Die folgende Abbildung zeigt die Abhängigkeit der Funkenfrequenz, d.h. die Schwingungszahl der periodisch schwingenden Zündspannung, von der Kondensatorkapazität bei der vorliegenden Meßanordnung.

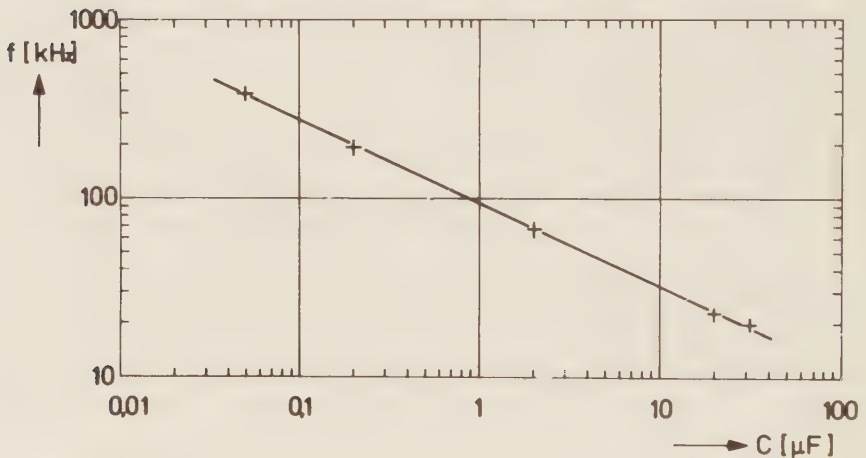


Abb. 2.1.2.5.4-VIII Abhängigkeit der Funkenfrequenz von der Kondensatorkapazität

Bei Änderung der Kapazität - was gleichzeitig das Schalten von Leitungsinduktivität bedeutet - verändert sich die Induktivität L im Funkenkreis nur geringfügig (siehe Tabelle 2.1.2.5.4-VI), sodaß die Gerade im Diagramm nichts weiter als den bekannten [31] Zusammenhang im Schwingkreis darstellt:

$$f = (1/2\pi\sqrt{LC})$$

(2.1.2.5.4-12)

Prinzipiell wäre die Frage zu prüfen, ob sich die optimale Funkenfrequenz von 100 kHz, ermittelt im Bereich der Mindestzündenergie, auch noch bei hohen Energien als gültig erweist. Dazu müßten Versuche unter Variation der Funkenfrequenz bei gleichbleibender Zündenergie durchgeführt werden. Allerdings ließen sich mit der vorhandenen Anlage im Bereich von 100 kHz, was einer Kapazität von ca. $0,8 \mu\text{F}$ entspricht, nur mittlere Zündenergien realisieren. Spannungen unter 100 V scheitern an der nötigen Überschlagsspannung, Hochspannungen $> 8 \text{ kV}$ lassen sich mit der vorhandenen Apparatur nicht erreichen.

Die Funkendauer, d.h. die Zeit die verstreicht bis die Funkenspannungsfunktion auf 0 abgeklungen ist, steht in direktem Zusammenhang mit der Funkenenergie, wie aus nachfolgender Abbildung ersichtlich ist:

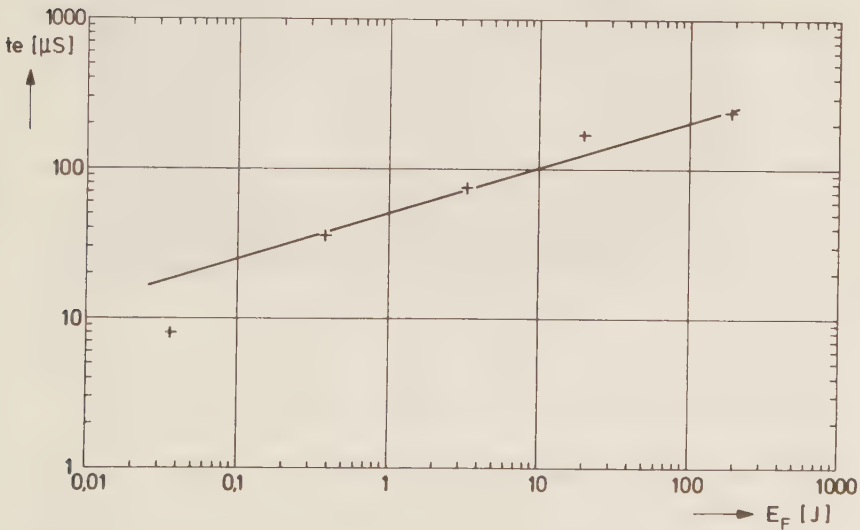


Abb. 2.1.2.5.4-IX Abhängigkeit der Funkendauer von der Funkenzündenergie

Wie das Diagramm zeigt, liegt die hier zustande gekommene Funkendauer im Bereich der optimalen Werte [36] . Ist die Funkendauer zu kurz, so wird ein Anteil der Energie von der sich bildenden Schockwelle verbraucht. Bei zu lange dauernden Funken wird ein Teil der Energie erst nach dem erfolgten Start der Reaktion frei, geht also für den eigentlichen Zündvorgang verloren.

2.1.2.5.5 Film- und Videoaufnahmetechnik

Flammenbeobachtungen mit optischen Hilfsmitteln sind aus zwei Gründen nützlich:

- a) aus Sicherheitsgründen ist es nicht vertretbar, die Kontrolle der Explosion mit dem menschlichen Auge durchzuführen
- b) aus der Art und Geschwindigkeit der Flammenausbreitung läßt sich ein optisches Kriterium ableiten, das die Frage beantwortet, ob sich eine Explosion ereignet hat oder nicht.

Die Fernsehkamera besitzt den Vorteil der gleichzeitigen Bildwiedergabe mit einer eventuellen Wiederholung in Zeitlupe, während die Filmkamera den Vorteil der besseren Konturenschärfe und der leichteren Dokumentationsmöglichkeit bietet.

Der Explosionsautoklav ist mit zwei gegenüberliegenden Fenstern in horizontaler Blickrichtung ausgestattet, sodaß gleichzeitig Film- und Videoaufnahmen während der Explosion gedreht werden können. Die 16 mm Filmkamera (Fa. Bolex, München, Typ HSB 16 SM) ist mit einem lichtstarken Objektiv ausgestattet (Kern-Makro Switar, $f = 26$ cm, Öffnung 1:1,1) und wird vom Versuchsprogrammierer fernbedient. Die eingesetzten Filme sind bevorzugt hochempfindlich (23 DIN Farbe, 31 DIN schwarz/weiß).

Da sich bei Filmaufnahmen im Kugelautoklaven keine prinzipiellen Unterschiede zu den Aufnahmen im Zylinderautoklav ergeben haben, kann auf die Ergebnisse einer früheren Arbeit [10] verwiesen werden. Dort finden sich Aufnahmen von explodierenden Methan/Luft-Gemischen; siehe auch [9] .

Die Videoaufnahmen wurden mit einer Schwarz/Weiß-Anlage durchgeführt, bestehend aus einer hochempfindlichen IR-Vidikonkamera mit 1:1,9 Optik, $f = 25$ mm, einem 1/2" Magnetspeicher (Fa. Shibaden, Japan, Typ SV-620E) und einem 67 cm Monitor (Fa. Grundig, Fürth).

Die Kamera kann entlang der horizontalen Achse zwischen 30 - 100 cm Abstand von der Zündquelle verschoben werden. Um zu vermeiden, daß die Fernsehröhre durch den Zündfunken für einige Zehntel Sekunden überbelichtet wird, kann der Strahlengang erst einige ms nach der Zündung von einem elektromagnetischen Verschluß freigegeben werden. Zur Illustration ist eine vom Fernsehmonitor abgenommene Aufnahme wiedergegeben:

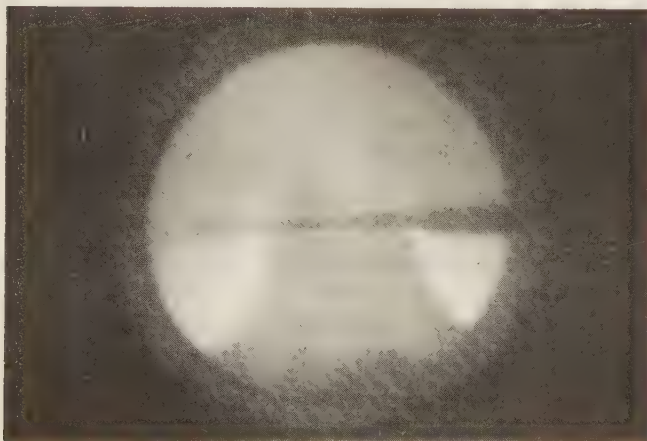


Abb. 2.1.2.5.5-I Videoaufnahme einer CH_4 /Luft-Flamme
($c = 5,7$ Vol%, $E_B = 100$ J)

Anhand der Videoaufnahmen - die sich im übrigen völlig mit den Filmaufnahmen decken - konnte folgendes Flammenverhalten beobachtet werden:

Bei Gemischen mit nahezu stöchiometrischer Zusammensetzung

breitet sich die Flamme in Form einer Kugel nach allen Richtungen gleichmäßig aus. In der Nähe der Zündgrenze spielen sich die in Abb. 2.1.2.5.5-II gezeigten Vorgänge ab:

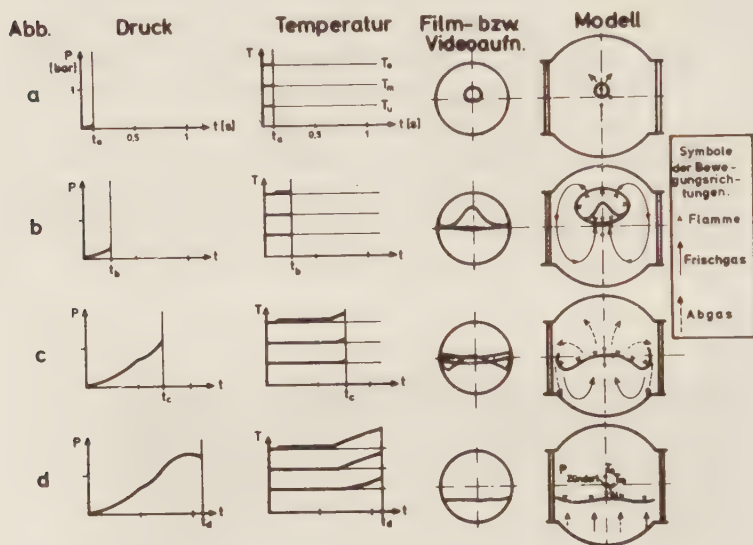


Abb. 2.1.2.5.5-II Flammenausbreitung in der Nähe der Zündgrenzen

Nach der Zündung wandert ein annähernd kugelförmiger Gasballen infolge Eigenkonvektion vertikal nach oben (a). Bei wachsendem Durchmesser verdrängt die Flamme das Frischgas seitlich nach unten. Nachströmendes Gas deformiert dabei die inzwischen elliptisch gewordene Flamme (b). Wenn die Oberseite der Flammenfront die Gefäßdecke erreicht, reißt sie auf und gibt das Abgas frei (c), während die Unterseite solange weiterbrennt, bis der letzte Rest des entgegenströmenden Frischgases verbraucht ist (d).

Dieses quasistationäre Verweilen der Flammenfront auf einer ganz bestimmten, von der Brennstoffkonzentration des Ausgangsgemisches abhängigen Höhe, wurde vielfach beobachtet und auch zur Definition eines optischen Kriteriums für die Zündgrenze

herangezogen [10] .

Letzten Endes bestätigt dieses Flammenverhalten die theoretischen Überlegungen von KHITRIN [38] und CHRISTNER [9] , denen es gelungen ist, durch Verwendung der Quasistationärbedingungen die Material- und Energiebilanz entscheidend zu vereinfachen.

2.1.2.5.6 Zentrale Datenerfassung

Bei der Erfassung der Versuchsparameter wird unterschieden zwischen Meßwerten, die bei jedem Versuch neu anfallen und solchen, die über längere Zeit hinweg konstant bleiben. Letztere werden analog erfaßt und mitgeschrieben (z.B. Thermostattertemperaturen, Luftdruck, Luftfeuchtigkeit), erstere in digitaler Form festgehalten, einige Werte analog mit dem UV-Schreiber.

Die Schwierigkeit einer zentralen Meßdatenerfassung besteht darin, die zu unterschiedlicher Zeit (siehe Abb. 2.1.2.4.3-I) anfallenden Meßdaten am Ende des Versuches gemeinsam auszu-drucken. Gelöst werden konnte dieses Problem mit der Auswahl von speziellen Digitalvoltmetern, die neben einem A/D-Wandler mit BCD-Ausgang auch einen von außen ansteuerbaren Daten-haltekontakt besitzen (DVM-Serie 300, 3 1/2 - 4 1/2 stellig, Fa. Bußter, Gernsbach). Damit gelingt es nun, die während des programmierten Versuchsablaufes anfallenden Meßdaten beliebig lange festzuhalten und am Versuchsende dem BCD-Drucker sequen-tiell zuzuführen (Eigenbau ZEW). Der UV-Schreiber dient zur Kontrolle des stetigen Verlaufes von Druck- und Temperatur-kurven und braucht nicht immer in Betrieb zu sein.

17 — DAT	09 12 76	14
16 — ZT,	10H00	15
UNR	3 30 1680	18
13 — C	14,26VOL%	
KAP	111110000	
11 — U1	2 551 V	
10 — U2	062 V	
9 — PA	00,0 BAR	
8 — PM1	01,7 BAR	
7 — PM2	01,8 BAR	
6 — DP1	06,1 B/S	
5 — DP2	09,1 B/S	
4 — TA	156 GRDC	
3 — TO	598 GRDC	
2 — TM	612 GRDC	
1 — TU	593 GRDC	

14

Gemischkode

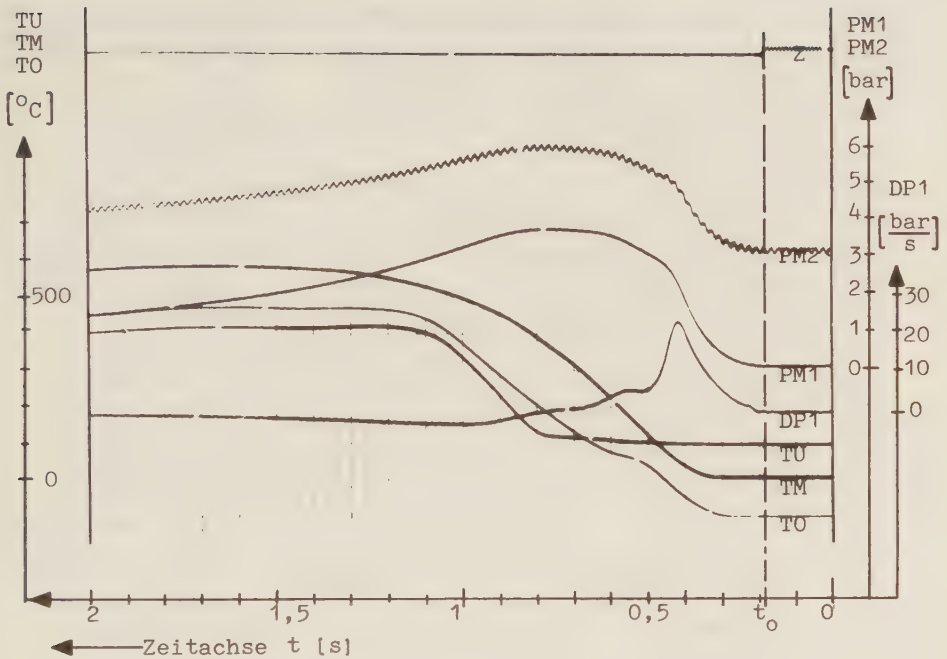
0 = Blindversuch mit Luft
 1 = Methan/Luft
 2 = Kohlenmonoxid/Luft
 3 = Ammoniak/Luft
 4 = Toluol/Luft
 5 - 9 frei verfügbar

12 Kapazitätskode

0	0	0	0	0	0	0	0	0	Aus
1	1	1	1	1	1	1	1	1	Ein
16	8	4	2	1	0,5	0,2	0,1	0,05	μF

- 1 Flammentemperatur unten (TU_{max})
- 2 Flammentemperatur mitte (TM_{max})
- 3 Flammentemperatur oben (TO_{max})
- 4 Anfangstemperatur
- 5 Maximaler Druckanstieg 2
- 6 Maximaler Druckanstieg 1
- 7 Maximaler Druck 2
- 8 Maximaler Druck 1
- 9 Anfangsdruck
- 10 Ladespannung Ende
- 11 Ladespannung Anfang
- 12 Kapazitätskode
- 13 Konzentration
- 14 Gemischkode
- 15 Elektrodenabstand in 0,1 mm
- 16 Zeit (Stunde, Minute)
- 17 Datum (Tag, Monat, Jahr)
- 18 Versuchsnummer

Abb. 2.1.2.5.6-I BCD-Drucker-Protokoll



TU = Flammentemperatur unten
 TM = Flammentemperatur mitte
 TO = Flammentemperatur oben

PM1 = Druckverlauf piezoelekt.
 PM2 = Druckverlauf DMS-Kette
 DP1 = Druckanstieg piezoelekt.
 Z = Zündzeitpunkt-Markierung

Abb. 2.1.2.5.6-II UV-Schreiber-Protokoll

2.1.2.6 Sicherheitsaspekte

Beim Betrieb der Anlage sind folgende Gefahren zu berücksichtigen:

- Zerstörung durch Explosionsdruck
- Verletzungen durch elektrischen Strom, insbesondere Hochspannung (max. 8 kV)
- Vergiftungen durch gefährliche Gase

Damit der Betreiber der Anlage ungefährdet bleibt, sind eine Reihe von Sicherheitsvorkehrungen getroffen worden, die über den sonst üblichen Rahmen hinausgehen:

Zu a) Explosionsdruck:

- druckfeste Auslegung aller Anlagenteile, in denen eine absichtliche bzw. unabsichtliche Zündung erfolgen kann,
- Kontrolle über mehrere unabhängige Druckmeßsysteme sowie über eine Fernsehanlage
- Einbau der Anlage in einen druckentlasteten Betonbunker, der während des Versuches nicht betreten werden kann (Türkontakt). Alle Bedienungs- und Meßvorgänge erfolgen fernbedient,
- "fail-safe" - Auslegung sämtlicher elektro-pneumatischer Ventile, d.h. bei Stromausfall kann Gas weder in gefährdete Anlagenteile zu- noch abströmen,
- Freigabe der Zündung erst, wenn alle Ventile am Explosionsautoklav geschlossen sind.

Zu b) Gefährdung durch elektrischen Strom

- Berührungssichere Abdeckung sämtlicher spannungsführender Teile - die Hochspannungsisolationen sind mit 30 kV auf Durchschlag geprüft,
- Automatische Abschaltung der Hochspannung beim Eintritt in den Betonbunker,
- Automatische Kurzschließung der Hochspannungskondensatoren nach Versuchsende, sodaß keine Gefährdung durch Restladungen entstehen kann,
- Abschaltmöglichkeit der gesamten Anlage mit mehreren "Not-Aus"-Schaltern.

Zu c) Vergiftungen

- Anschluß der Druckgasflaschen mit giftigen Gasen (z.B. CO) in einem mit Abzug versehenem Nebenraum,

- ständiges Absaugen der Bunkeratmosphäre und der Abgase.

2.2 Versuchsanlage mit 1 m³ bzw. 15 m³ Explosionsgefäß

Die im Kapitel 2.1.2.2 behandelte Frage der notwendigen Behältergröße für Zündversuche ging von "üblichen" Zündenergien aus, d.h. von solchen bis ca. 100 J. Um sicherzustellen, daß auch bei noch wesentlich höheren Zündenergien kein Wandeinfluß mehr auftritt, mußten Versuche in Großbehältern durchgeführt werden. Dabei sollten nicht nur kapazitive Funken zur Anwendung kommen, sondern auch chemische Zünder bis zu einer Energie von 20 kJ eingesetzt werden. Als Brenngas wurde Methan gewählt. Die Untersuchung wurde im August 1974 und im Februar/März 1975 an der Berggewerkschaftlichen Versuchsstrecke in Dortmund-Derne durchgeführt [39] .

2.2.1 Versuchsanordnung

Die bei der Versuchsstrecke vorhandene Anlage ist sowohl für die Schlagwetterprüfung als auch zur Untersuchung jedes anderen explosionsfähigen Gemisches konzipiert. Neben verschiedenen großen Vormischbehältern sind mehrere Explosionsgefäße unterschiedlicher Größe vorhanden. Explosionsregistrierung kann mit piezoelektrischen Aufnehmern und mit Thermoelementen erfolgen. Zur Gasanalyse sind zwei unabhängige Verfahren vorhanden.

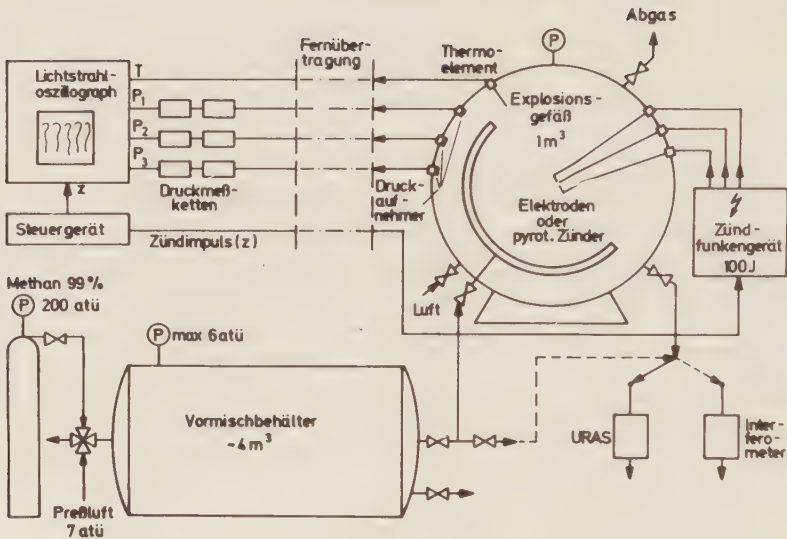


Abb. 2.2.1-I Fließbild der Versuchsanlage mit 1 m³ Explosionsgefäß

2.2.1.1 Gemischaufbereitung

Das Brenngas (Methan 99%ig) wird aus handelsüblichen Druckgasflaschen entnommen und über ein Druckminderventil in den Vormischbehälter gegeben. Je nach Größe des Explosionsbehälters werden Mischbehälter von 4 und 30 m³ eingesetzt. Über Verteilerdüsen wird Preßluft nachgefüllt, bis die gewünschte Konzentration erreicht ist. Diffusions- und Konvektionsvorgänge von 10 - 30 Minuten Dauer bewirken die homogene Mischung der Gase. Diese ist erreicht, wenn ein am Probenventil abgezogenes Gemisch bei der Gasanalyse einen konstanten Wert ergibt.

2.2.1.2 Explosionsgefäße

- a) Liegender Stahlzylinder mit Bajonett-Schnellverschlußdeckel und 1 m^3 Inhalt, $H/D = 1$. Anschlüsse für piezoelektrische Druckaufnehmer, Thermoelemente, Manometer, Einspeisung und Abgas sind vorhanden, Funken- sowie pyrotechnische Zünder sind möglich. Vor der Zündung wird das Gefäß durch einen 5-fachen Gaswechsel gespült. Der Fülldruck liegt $0,4$ bar über Atmosphärendruck, um die Analysengeräte mit Probengas zu versorgen. Unmittelbar vor der Zündung wird auf exakten Druckausgleich mit der Atmosphäre geachtet.
- b) Stehender Stahlzylinder mit einem Inhalt von 30 m^3 . Der Inhalt ist durch eine Wasserfüllung auf 15 m^3 reduziert worden, um die Abmessung $H/D = 1$ zu realisieren. Der Behälter ist mit zwei Gaszuführungsdüsen, 3 Probeentnahmestellen, 3 Druckmeßgebern, je einem Be- und Entlüftungsventil und einer Thermoelementmeßstelle ausgestattet. Zündung und Gasfüllung sowie Probenahme wie beim 1 m^3 - Behälter.

Die Abb. zeigt Photos der Explosionsbehälter (v.l.n.r. 1 m^3 -, 15 m^3 -, 40 m^3 -Behälter)



Abb. 2.2.1.2-I Großbehälter bei der Berggewerkschaftlichen Versuchsstreck in Dortmund-Derne

2.2.1.3 Zündung

a) Zündung mit kapazitivem Funken

Das Zündfunktengerät besitzt eine stufenlos verstellbare Gleichstromquelle 0 - 3 kV, sowie gestaffelt dimensionierte Kondensatoren, sodaß es möglich ist, jede gewünschte Zündenergie im Bereich von ca. 0,01 - 190 J bereitzustellen. Das Gerät wurde bereits in einer früheren Arbeit [11] benutzt und ist dort näher beschrieben.

Die Zündelektrodenanordnung entspricht im wesentlichen der in Abb. 2.1.2.1-I gezeigten Stellung. Der Elektrodenabstand beträgt 2,5 mm, als Elektrodenmaterial ist St. 37 verwendet worden. Die Zündung erfolgt in der Gefäßmitte.

b) Zündung mit pyrotechnischen Zündsätzen

Extrem hohe Zündenergien lassen sich mit chemischen Zündsätzen verwirklichen. Man kann diese Zündkapseln durch Einwiegen von Sprengstoffpulver in Messinghülsen selbst herstellen (Bauart BVS, Dortmund) oder käuflich erwerben (Fa. Sobbe). Letztere zeichnen sich nach Angabe des Herstellers durch einen geringen Streubereich in der freiwerdenden Energie aus, was durch eine enge Korngrößenverteilung des Sprengpulvers erreicht worden sein soll. Tatsächlich konnte durch verbrennungskalorimetrische Untersuchungen [18] gezeigt werden, daß die Zünder eine gleichmäßige Zündwirkung besitzen und außerdem ca. 80 - 90% ihrer Energie an die Umgebung abgeben.

Die Einleitung der Zündung geschieht elektrisch über einen Initialzünder. Durch Kombination verschiedener Zündsorten gelingt es, Zündenergien von 1, 5, 10 und 20 kJ zu realisieren.

2.2.1.4 Explosionsregistrierung

Die Registrierung der Flammenausbreitung geschieht sowohl mit piezoelektrischen Druckaufnehmern (Fa. Kistler, Nellingen, Typ 6001) als auch mit einem Thermoelement (über der Zündquelle postiert, 100 mm von der Gefäßwand entfernt). Um eine gegenseitige Überprüfung der Meßkanäle zu ermöglichen, sind insge-

samt drei unabhängige Druckmeßketten eingesetzt.

Die Meßsignale der Druckgeber und des Thermoelements gelangen über Meßverstärker zu dem synchron mit der Zündung gesteuerten Lichtstrahloszillografen.

Die Auswertung der Messungen erfolgt mit Hilfe des Druck-Tangenten-Kriteriums. Das gleichzeitig angewendete Thermokriterium erwies sich besonders an der unteren Zündgrenze von Methan als nützlich, da hier der maximale Explosionsdruck nur noch Bruchteile eines bars beträgt, während sich die Flammenfront ungehindert bis zum Thermoelement ausbreiten kann.

2.2.1.5 Gasanalysetechnik

Die Analyse des Versuchsgases erfolgt mit drei unabhängig voneinander arbeitenden Geräten:

- a) mit zwei IR-Spektrometern (Fa. Hartmann & Braun, Frankfurt, Typ URAS) der Meßgenauigkeit 0,1 Vol-%. Die Eichung erfolgt durch eine Prüfgasmischung CH_4/N_2 .
- b) mit einem Grubeninterferometer (Fa. Zeiss, Jena) der Ablesegenauigkeit 0,1 - 0,2 Vol-%.

Die Meßwerte werden auf Umgebungsdruck- und Temperatur korrigiert. Angegeben wird der Mittelwert der drei Analysenergebnisse. Zusätzlich abgesichert sind die Meßwerte mit Hilfe von zwei Methan/Luft-Mischungen mit Analysenzertifikat (Fa. L'air Liquide, Mühlheim), deren CH_4 -Gehalt in verschiedenen Labors mit unterschiedlichen Methoden bestätigt werden konnte [39] .

3. Zündversuche mit brennbaren Gemischen

Aus der Vielzahl der möglichen explosiblen Gemische mußte eine Auswahl getroffen werden. Die zunächst willkürlich erscheinende Wahl von Methan, Kohlenmonoxid, Ammoniak und Toluol als Brennstoff entspricht einerseits dem Wunsch, aus Vergleichsgründen an frühere Messungen anzuknüpfen. Andererseits wurden Vorschläge des Auftraggebers dieser Studie, der Arbeitsgemein-

schaft industrieller Forschungseinrichtungen e.V. (AIF), berücksichtigt. Nicht zuletzt sollten die Standardisierungsvorschläge der DECHEMA [2] an der eigenen Anlage überprüft werden.

3.1 Versuchsprogramm

Die bereits in Kap. 2.1.1 geschilderten Verwendungsmöglichkeiten der 6l-Apparatur sollten weitgehend ausgenutzt werden. Neben der bei allen Brennstoffen durchgeführten Variation der Zündenergie von 0,001 bis 800 J wurde bei den Brenngasen der Einfluß der Anfangstemperatur auf drei Ebenen (20°C, 150°C, 300°C) gemessen. Die Abhängigkeit von höheren Ausgangsdrücken wurde bei 1 bar und bei 10 bar untersucht.

Die zum Einsatz gekommenen Brennstoffe hatten folgende Spezifikation:

Methan (99,95 %)	Fa. Messer-Griesheim, Dortmund
Ammoniak (99 %)	Fa. BASF, Ludwigshafen
Kohlenmonoxid (99,5 %)	Fa. BASF, Ludwigshafen
Toluol pro analysi	Fa. Merck, Darmstadt

In den Großbehältern wurde aus Kostengründen nur das genannte Methan als Brenngas verwendet. Variiert wurde neben der Zündenergie (100 J elektrisch; 1 kJ, 10 kJ, 20 kJ pyrotechnisch) auch die Behältergröße (1 m³ und 15 m³). Als Anfangsdruck- und Temperatur herrschten Umgebungsbedingungen.

3.2 Versuchsdurchführung

Die Bedienung der 6 l - Apparatur soll anhand des Fließbildes (Abb. 2.1.2-I) in Form eines Programm-flow-sheets (Abb. 3.2-I) wiedergegeben werden. Ausgegangen wird dabei von der Untersuchung eines Gas/Luft-Gemisches bei Umgebungsbedingungen. Bei höheren Temperaturen und bei Dampf/Luft-Gemischen gilt die gleiche Bedienungsanleitung. Zusätzlich müssen die unter 2.1.2.4.2 beschriebenen Regelkreise eingeschaltet werden.

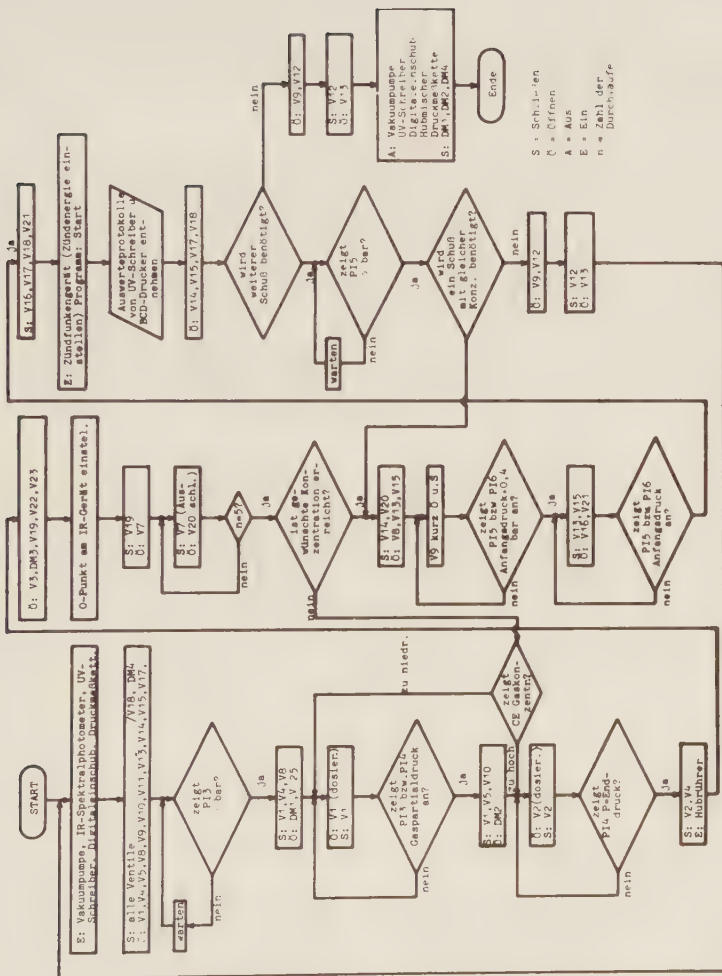


Abb. 3.2-I Bedienungsanleitung der Versuchsanlage

3.3 Meßergebnisse

Das Versuchsergebnis liegt zum einen als UV-Oszillogramm mit dem stetigen Verlauf der Flammentemperaturen, Druck- und Druckanstieg (Abb. 2.1.2.5.6-II) vor. Zum anderen sind die Maximalwerte dieser Größen im BCD-Druckerprotokoll (Abb. 2.1.2.5.6-I) digital aufgelistet.

Zunächst ist die Frage zu klären, welches der bereits in einer früheren Arbeit [10] abgeleiteten Zündkriterien angewendet werden soll. Sowohl bei dieser Arbeit als auch bei CHRISTNER [9] war ein 15 mm über der Zündquelle postiertes Thermoelement dem Druck-Tangenten-Kriterium an Empfindlichkeit überlegen. Das bedeutet, daß die mit dem Thermoelement-Kriterium ermittelten Zündbereiche stets größer - und damit sicherheitstechnisch relevanter - waren als die mit dem Druck-Tangenten-Kriterium.

Der Abstand der Thermoelemente von der Zündquelle mußte in der vorliegenden Anlage auf 30 mm erhöht werden, was im Kap. 2.1.2.5.3.2 begründet ist. Überraschenderweise ergibt sich mit dieser Anordnung eine völlige Übereinstimmung beider Kriterien, wenn man die noch deutlich meßbare Temperaturdifferenz von 20 °C an der Zündgrenze dem Druck-Tangenten-Kriterium gleichsetzt. Der Vergleich mit dem optischen Kriterium zeigt, daß bei diesem Zündzustand die Flamme abhebt und oberhalb der Zündquelle quasi-stationär stehen bleibt (siehe Kap. 2.1.2.5.5), d.h. auch diese Methode zeigt die eben erreichte Zündgrenze an.

Die gute Übereinstimmung der drei Zündkriterien gestattet das zwar wissenschaftlich exaktere, aber experimentell aufwendigere optische Kriterium durch das leichter zu handhabende Druck-Tangenten-Kriterium zu ersetzen. Die zusätzliche Registrierung der Thermospannung dient nur Kontrollzwecken.

3.3.1 Einfluß der Zündenergie

Die Fähigkeit eines Zündfunkens, ein brennbares Gemisch zu entzünden, hängt in erster Linie von seiner Energie ab. Frühere Überlegungen, z.B. von LINDEIJER [62] münden in der Aussage,

daß es für eine bestimmte Brennstoffkonzentration eine geringste Zündenergie, die sog. Mindestzündenergie, gibt. Experimentelle Untersuchungen über die Mindestzündenergie liegen für eine Reihe von Brennstoff/Luft-Gemischen von BLANC et al. [63, 64] vor, ausführlich dargestellt in dem Lehrbuch von LEWIS/v. ELBE [12], aus dem die nachfolgende Abb. 3.3.1-I entnommen ist.

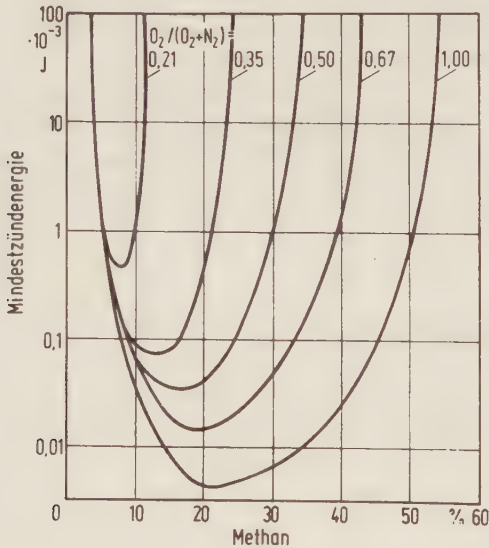


Abb. 3.3.1-I Untersuchung der Mindestzündenergie von Methan/Luft-Gemischen

Die Zielsetzung der genannten Versuche war, die Gemischzusammensetzung zu durchfahren [63]. Dabei wurde mit dem zündwilligsten Gemisch begonnen. Das Abbrechen der Messungen bei ca. 10 mJ geschah nicht in der Absicht, diesen Wert als an der Zündgrenze gültigen festzulegen. Der nach höherer Energie sehr steil ansteigende Graph läßt jedoch die Vermutung zu, daß ab 10 mJ die Mindestzündenergie so groß ist, daß eine weitere Steigung keine Verschiebung der Zündgrenze mehr vermag. Diese Vermutung hat offensichtlich dazu geführt, daß zwischenzeitlich keine quantitativen Arbeiten mehr über die Verhältnisse bei

hohen und extrem hohen Zündenergien erschienen sind. Noch vor einigen Jahren wurde z.B. eine Zündenergie von 11,3 mJ als ausreichend zur Bestimmung der Zündgrenze von Methan angesehen [8] und auch in den laufenden Auflagen von einschlägigen Lehrbüchern, z.B. FREYTAG [65] (1965) und ULLMANN [66] (3. Auflage) sind Werte mit einer Zündenergie von über 0,1 J nicht angegeben. Erst neueste Untersuchungen des Verfassers [10] bei Methan/Luft-Gemischen, von KAPPLER [11] bei Olefin/Sauerstoff/Inergas-Mischungen und von CHRISTNER [9] bei Dampf/Luft-Gemischen zeigen die starke Abhängigkeit der Zündgrenzen auch bei hohen Zündenergien. Aufgrund der sicherheitstechnischen Bedeutung, die dem ausgeweiteten Zündbereich zukommt, war es Ziel dieser Arbeit, den Einfluß der Zündenergie festzustellen. Ausgewählt und ins Versuchsprogramm aufgenommen wurden einige technisch wichtige Brennstoff/Luft-Gemische.

3.3.1.1 Das System Methan/Luft

Das Versuchsergebnis ist - für die untere und obere Zündgrenze getrennt - grafisch dargestellt. Die Methankonzentration ist gegen den maximal erreichten Explosionsdruck aufgetragen, die Zündenergie stellt den Parameter dar.

Trägt man nach dem Druck-Tangenten-Kriterium gefundene Zündgrenzen in ein Konzentrations/Zündenergiediagramm ein, so ergibt sich die Darstellung nach Abb. 3.3.1.1-III. Zum Vergleich sind auch die früher in einem Zylinderautoklaven [10] und in Großbehältern [39] gewonnenen Daten eingezeichnet.

Allen Messungen gemeinsam ist die - trotz unterschiedlicher Versuchsbedingungen - stetige Ausweitung des Zündbereiches mit steigender Zündenergie. Zwar zeigt sich an der unteren Zündgrenze ein weit geringerer Effekt als an der brennstoffreicheren Zündgrenze. Es besteht jedoch keinerlei Anhaltspunkt dafür, daß diese Abhängigkeit bei noch höheren Funkenenergiewerten verschwindet. Das Gegenteil ist sogar der Fall.

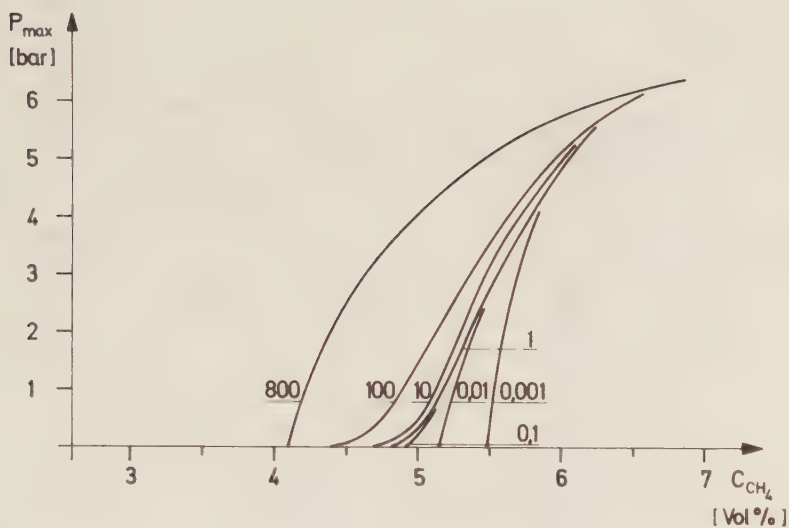


Abb. 3.3.1.1-I Maximaldruckverlauf an der unteren Zündgrenze bei Methan/Luft-Gemischen (Umgebungstemperatur)

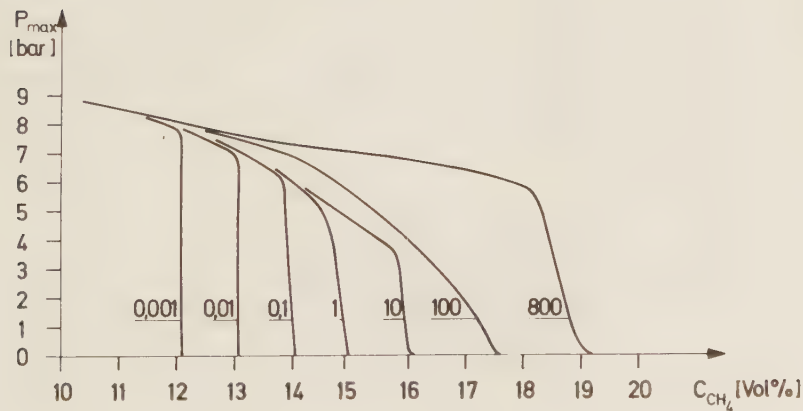


Abb. 3.3.1.1-II Maximaldruckverlauf an der oberen Zündgrenze bei Methan/Luft-Gemischen (Umgebungstemperatur)

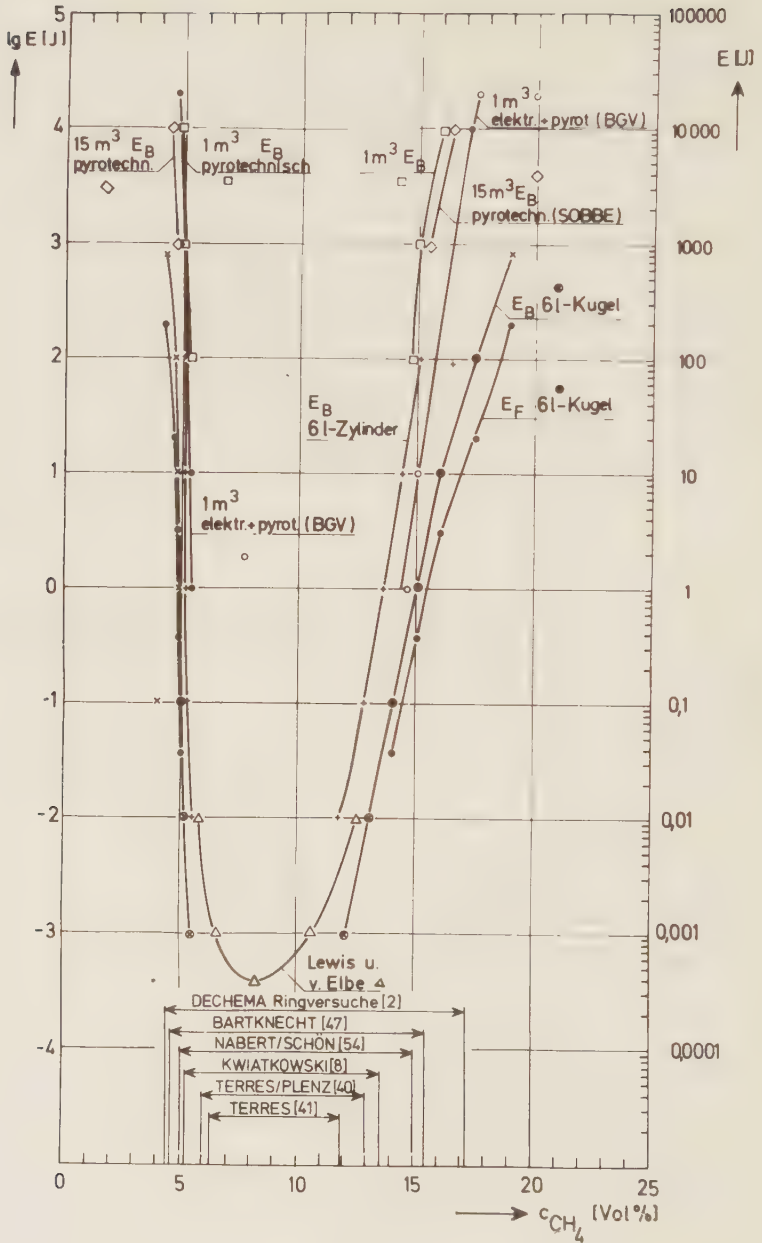


Abb. 3.3.1.1-III Abhängigkeit der Zündgrenzen von der Zündenergie beim System Methan/Luft bei Umgebungstemperatur (20°C) und Atmosphärendruck

Bibliographische Daten			apparatespezifische				Einflußgrößen		stoffspez. Einflußgrößen		
Autor	Jahr	Zitat	Explosionsgefäß		Volumen	Zündort	Zündinitial	Zündenergie	Wasserdampf- Gehalt	Zündgrenze	
			Form	Abmessung mm	l	-	-	J	-	untere Vol.-%	obere Vol.-%
TERRES & PLENZ	1914	40	Rohr	- 80 Ø x 370	2,4	oben	Funken, indukt.	?	gesättigt	6,0	13
TERRES	1920	41	Rohr	19 Ø x 400	0,12	oben	Funken, indukt.	?	gesättigt	6,3	11,9
JONES & HARRIS	1933	42	Zylinder	102 Ø x 96	1,0	unten	?	?	trocken	5,0	15,0
BURGESS & WHEELER	1911	43	Kugel	156 Ø	2,0	Mitte	el. Funken	?	trocken	5,6	14,8
BURGESS & WHEELER	1911	43	Rohr	160 Ø x 2000	40,0	oben	el. Funken	?	gering	6,0	13,4
WHITE	1924	44	Rohr	75 Ø x 1500	6,5	oben	Funken, indukt.	?	halb gesätt.	5,95	13,35
PAYMAN & WHEELER	1923	45	Rohr	75 Ø x 500	1,0	Mitte	Funken, indukt.	?	halb gesätt.	5,40	13,95
FARKER	1914	46	Kugel	50 Ø x 500	1,0	Mitte	Funken, indukt.	?	-	5,39	14,28
KWIATKOWSKI	1967	8	Rohr mit Öffn.	170 Ø	2,50	Mitte	?	?	gesättigt	5,77	-
BARTKNECHT	1968	47	Zylinder	60 Ø x 300	0,6	unten	Funken, kapaz.	0,011	trocken	5,13	13,45
BARTKNECHT	1968	47	Kugel	200 Ø x 200	6	Mitte	Funken, kapaz.	4 mm Abstand	trocken	4,7	15,2
BARTKNECHT	1968	47	Kugel	120 Ø	1	Mitte	Schmelzdraht	hoch	trocken	4,8	15,6
BARTKNECHT	1968	47	Rohr	220 x 1350	54	Mitte	Schmelzdraht	hoch	trocken	5,4	14,9
eigene Messungen	1973	10	Zylinder	196 Ø x 196	6	Mitte	Funken, kapaz.	100	trocken	5,10	15,10
DECHEMA-Ringversuche	1975	2	Kugel	297 Ø	13,7	Mitte	Funken, kapaz.	200	?	4,53	17,16
"	"	"	Kugel	212 Ø	5 (7)	?	Pt - Draht	80	?	4,8	14,8
"	"	"	Kugel	212 Ø	5	?	VA - Draht	5	?	5,0	16,1
"	"	"	Zylinder	 / 80	..	?	Funken, indukt.	3,4	?	4,55	14,8
"	"	"	Kugel	100 (156) Ø	0,5 (2)	?	Funken, indukt.	0,4	?	4,6	14,6
"	"	"	Zylinder	500 / 200	15,7	?	Funken, kapaz.	50	?	4,25	16,9
eigene Messungen	1976	-	Kugel	225 Ø	6	Mitte	Funken, kapaz.	800	trocken	4,1	18,9
"	1975	-	Zylinder	1000 Ø x 1100	1000	Mitte	Funken, kapaz.	170	trocken	5,1	16,0

Abb. 3.3.1.1-IV Vergleich der Literaturdaten über die experimentell bestimmten Zündgrenzen des Systems Methan/Luft

Der Einfluß der Behältergröße (siehe 3.3.2), die Art der Zündquelle (elektrischer Funke, SOBBE-Zünder, BVS-Zünder) und die nicht unerhebliche Abhängigkeit von Luftdruck und Feuchtigkeit (vgl. BARTKNECHT [40]) bilden zwar einen breiten Streubereich von ca. 1 Vol-% an der unteren und 3 Vol-% an der oberen Zündgrenze. Diese Abhängigkeiten treten jedoch gegen den dominierenden Einfluß der Zündenergie zurück. Es besteht nun die Möglichkeit, die breite Streuung eines Großteils der Literaturwerte - wie sie auf der Fußleiste von Abb. 3.3.1.1-III dargestellt ist - zu erklären. Wie vorangehender Vergleich der Literaturdaten zeigt, sind die von den einzelnen Autoren verwendeten Zündinitiale - sofern deren Stärke überhaupt beachtet wurde - unterschiedlichster Energie gewesen. Aufgrund der nunmehr bekannten Beziehung Zündgrenze-Zündenergie läßt sich sogar nachträglich die bei den früheren Arbeiten verwendete Energie der Zündquelle abschätzen.

Die Tabelle 3.3.1.1-IV zeigt einen Vergleich von Literaturdaten. Um nur vergleichbare Versuchsbedingungen gegenüberzustellen, sind folgende Bedingungen gewählt worden:

- a) Anfangsdruck: ca. 1 bar
- b) Anfangstemperatur: ca. 25°C
- c) Zündgefäß: geschlossen (Ausnahme [8])
- d) Prüfgemisch: ruhend

3.3.1.2 Das System Ammoniak/Luft

Bei Ammoniak/Luft-Gemischen zeigt sich sowohl bei der unteren (Abb. 3.3.1.2-I) als auch bei der oberen Zündgrenze (Abb. 3.3.1.2-II) eine gegenüber Methan noch deutlichere Abhängigkeit von der Zündenergie.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß Energien ≤ 10 J keine Zündung vermögen. Dies deckt sich jedoch mit einem Versuchsergebnis von CALCOTE et al. [48] , der bei Mindestzündenergiemessungen mit 1 J keine Zündung auslösen konnte. BUCKLEY und HUSA [76] bestimmen die Mindestzündenergie zu 680 mJ, wobei jedoch

vermutet werden muß, daß es sich um eine NH_3/O_2 -Mischung gehandelt hat.

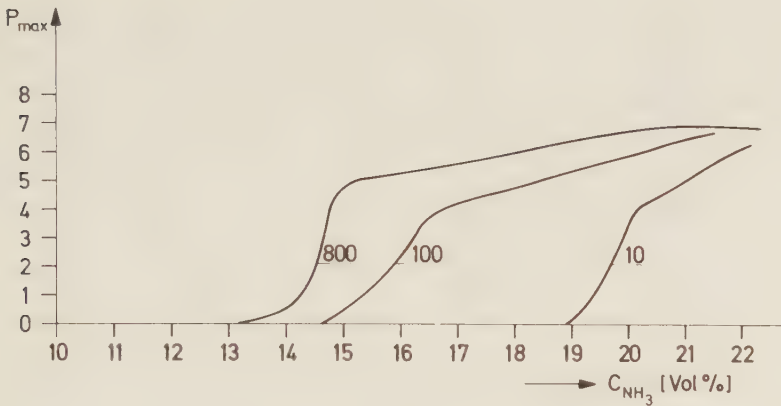


Abb. 3.3.1.2-I Maximaldruckverlauf an der unteren Zündgrenze bei Ammoniak/Luft-Gemischen (Umgebungstemperatur)

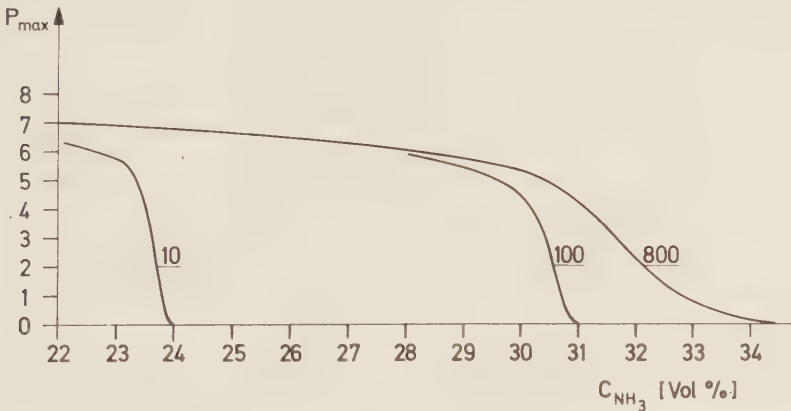


Abb. 3.3.1.2-II Maximaldruckverlauf an der oberen Zündgrenze bei Ammoniak/Luft-Gemischen (Umgebungstemperatur)

Das Zündenergie-Konzentrationsdiagramm (Abb. 3.3.1.2-III) läßt aus der parabolischen Kurvenform erkennen, daß sich Energien

von ca. 10 J noch im Mindestzündenergiebereich befinden und deshalb für Energien ≤ 1 J auch keine Zündung zu erwarten ist.

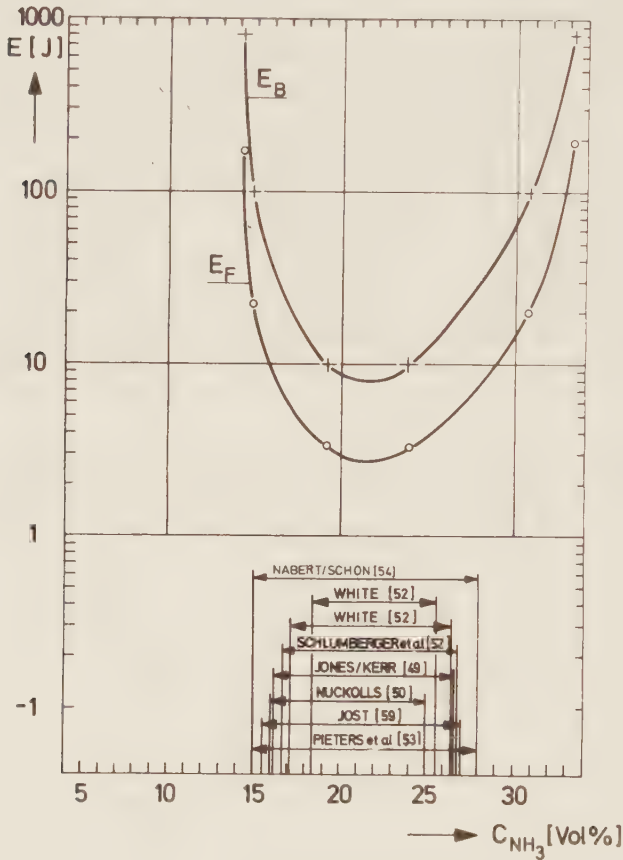


Abb. 3.3.1.2-III Abhängigkeit der Zündgrenzen von der Zündenergie bei Ammoniak/Luft-Gemischen (Umgebungsbeding.)

Die mit angegebenen Literaturwerte sind stets in geschlossenen Zündgefäßen (Rohr oder Bombe) gemessen worden. Leider sind nur selten Angaben über die Zündenergie zu finden. Ähnlich wie bei Methan läßt sich aber auch hier nachträglich die beim Versuch verwendete Zündenergie abschätzen, da die durch andere Einfluß-

faktoren bedingte Streuung der Ergebnisse gegenüber der starken Abhängigkeit von der Zündenergie zurücktritt.

3.3.1.3 Das System Kohlenmonoxid/Luft

Die Zündgrenzen von CO/Luft-Gemischen werden, wiederum aus dem $P_{\max}/c$ -Diagramm, mit Hilfe des Druck-Tangenten-Kriteriums ermittelt:

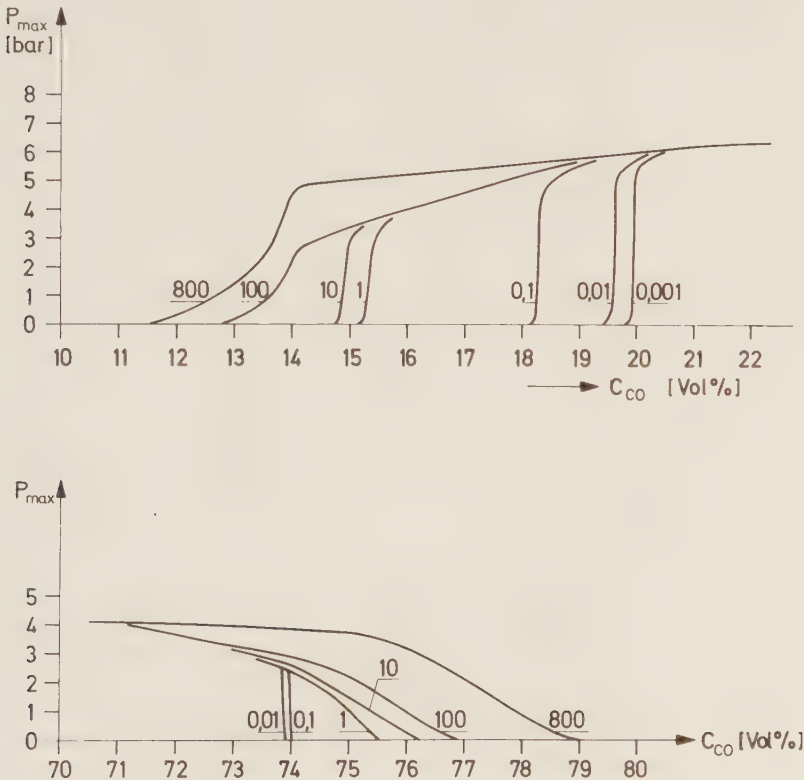


Abb. 3.3.1.3-I Maximaldruckverlauf der Zündgrenzen bei Kohlenmonoxid/Luft-Gemischen (Umgebungsbedingungen)

Das Zündenergie-Konzentrationsdiagramm (Abb. 3.3.1.3-II) ist aufgrund des breiten Explosionsbereiches nur jeweils an der unteren und oberen Zündgrenze dargestellt.

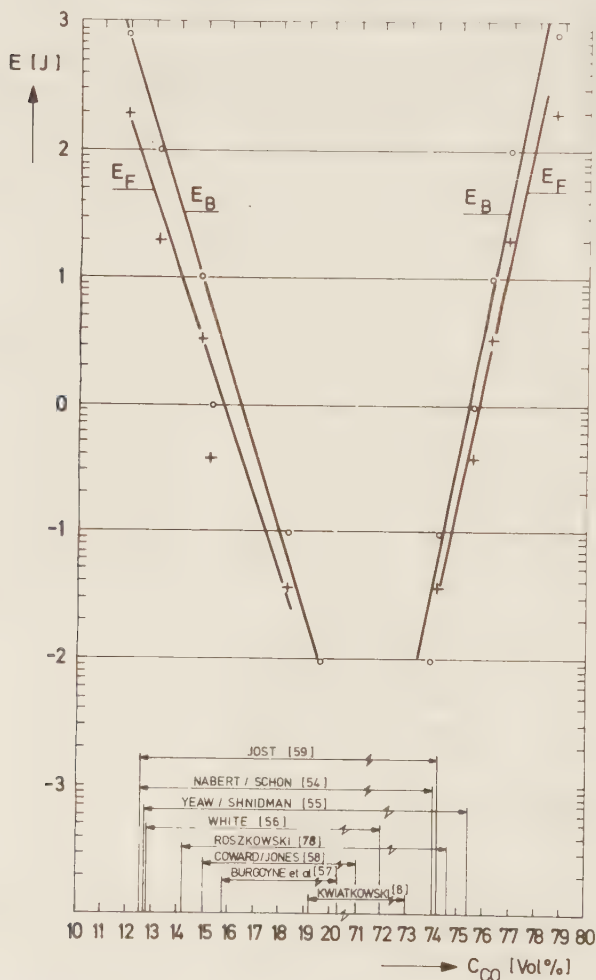


Abb. 3.3.1.3-II Abhängigkeit der Zündgrenze von der Zündenergie bei Kohlenmonoxid/Luft-Gemischen (Umgebungsbedingungen)

Für die Streuung der Literaturdaten kann das vorhin Gesagte

herangezogen werden.

3.3.1.4 Das System Toluol/Luft

Dampf/Luft-Gemische, die bereits auf eine definierte Konzentration eingestellt sind, müssen stets oberhalb des Taupunktes gehalten werden. Namentlich bei der oberen Zündgrenze des hier untersuchten Toluol/Luft-Gemisches ist daher eine Umgebungstemperatur von ca. 50°C nötig, um eine Kondensation mit Sicherheit zu vermeiden. Das bedeutet, daß Rohrleitungen und Explosionsautoklav - abweichend von Raumtemperatur - thermostatisiert werden müssen.

Die Ergebnisse sind, für untere und obere Zündgrenze gemeinsam, der Abb. 3.3.1.4-I zu entnehmen.

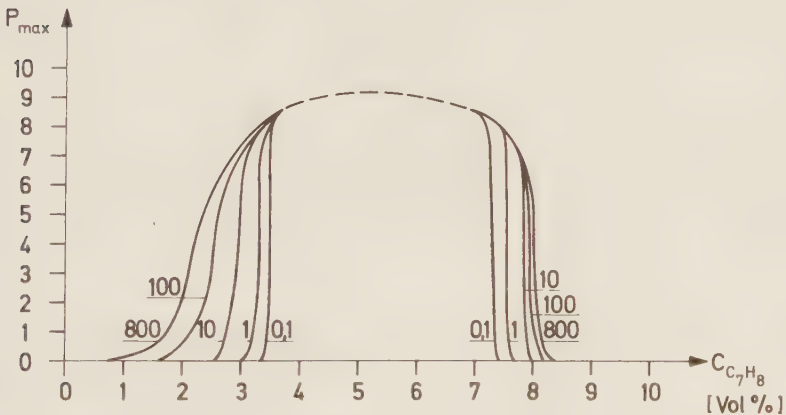


Abb. 3.3.1.4-I Maximaldruckverlauf der Zündgrenzen bei Toluol/Luft-Gemischen (Umgebungsbedingungen)

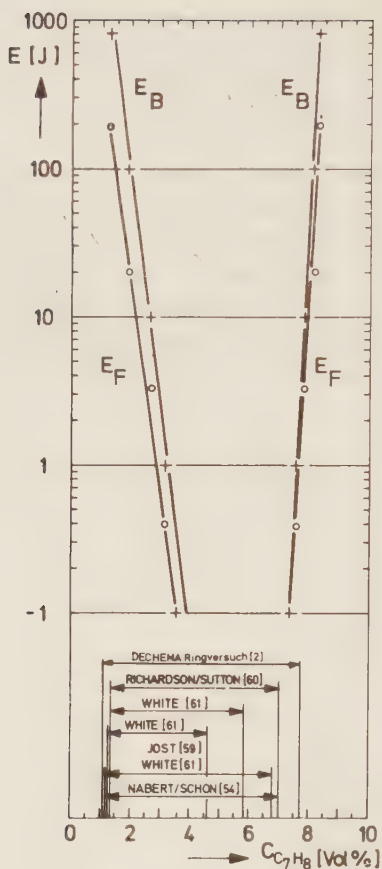


Abb. 3.3.1.4-II Abhängigkeit der Zündgrenzen von der Zündenergie bei Toluol/Luft-Gemischen (Umgebungsbedingungen)

Beim Vergleich mit den Literaturwerten fällt auf, daß der Zündbereich der eigenen Messungen um ca. 1 Vol-% in Richtung höherer Toluolkonzentration verschoben ist. Als Begründung ist die Kondensationsneigung des Toluoldampfes naheliegend, der zu den unterschiedlichen Analysenergebnissen geführt haben mag. Dessen ungeachtet führt auch hier die Variation der Zündenergie zu einer Auffächerung der Zündgrenzdaten, diesmal allerdings besonders stark an der unteren Zündgrenze.

3.3.2 Einfluß der Behältergröße

Wie bereits am Beispiel Methan in der Abb. 3.3.1.1-III ersichtlich, ist keine eindeutige Abhängigkeit von der Behältergröße festzustellen. Zwar weichen die aus den verschiedenen Behältergrößen in unterschiedlichen Anlagen gewonnenen Zündgrenzdaten - besonders an der oberen Zündgrenze - voneinander ab. Diese Differenzen tendieren jedoch nicht in eine Richtung und sind mit dem Einfluß unterschiedlicher Versuchsbedingungen (Gasfeuchtigkeit, Art des Zündinitials, Gasanalysentechnik) erklärbar.

Die Ergebnisse aus der Literatur (zusammengestellt bei COWARD/JONES [58]) lassen ebenfalls keinen Zusammenhang zwischen Behältergröße und Zündgrenzen erkennen. Das gilt sowohl für Rohre von 10 - 80 mm $\varnothing$ als auch für Kugelbehälter von 0,035 - 2,5 l Inhalt. Erst bei Rohrdurchmessern > 10 mm rufen Wandeffekte eine Einschnürung des Zündbereichs hervor. Wünschenswert jedoch sind, um den Wandeffekt auch bei hohen Zündenergien auszuschalten, Wandabstände, die in der Größenordnung von 100 mm liegen (siehe 2.1.2.1).

Große Behälter bringen außerdem den Vorteil mit sich, daß durch die Wärmeentwicklung einer extrem starken Zündquelle von ca. 800 J keine beachtenswerte Erwärmung des Prüfgemisches erfolgt, sodaß die im nächsten Kapitel behandelte Abhängigkeit der Zündgrenzen von der Anfangstemperatur nicht wirksam wird.

3.3.3 Einfluß der Anfangstemperatur

Angaben über Zündgrenzen müssen sich immer auf eine festgelegte Anfangstemperatur des Gemisches beziehen. Je höher dessen Temperatur von vorneherein ist, desto leichter kann sich die eingeleitete Reaktion darin fortpflanzen. Tatsächlich erweitert sich der Zündbereich mit steigender Anfangstemperatur. (Der Einfluß der Anfangstemperatur auf die untere Zündgrenze ist im allgemeinen geringer als auf die obere Grenze).

Nach ZABETAKIS [67] läßt sich die Temperaturabhängigkeit bei Alkanen von Z_u und Z_o durch folgende lineare Beziehung abschätzen:

$$Z_u(T) = Z_u(25^\circ\text{C}) (1 - 0,000721 (T - 25^\circ\text{C})) \quad (3.3.3-1)$$

$$Z_o(T) = Z_o(25^\circ\text{C}) (1 + 0,000721 (T - 25^\circ\text{C})) \quad (3.3.3-2)$$

Die untersuchten Brenngase zeigten folgende Versuchsergebnisse:

3.3.3.1 Das System Methan/Luft

Die Messungen wurden durchgeführt bei 20°C , 150°C und 250°C und sind nachfolgend als $T = f(c)$ - Diagramm wiedergegeben:

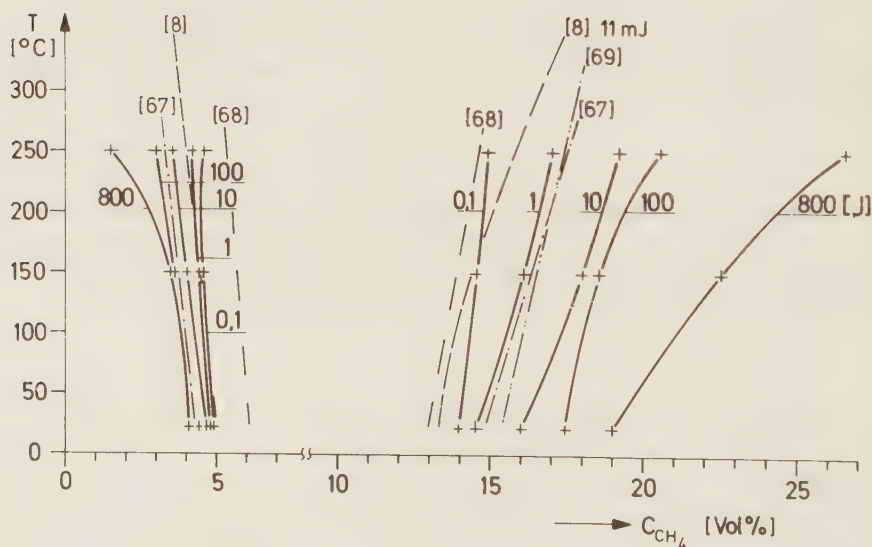


Abb. 3.3.3.1-I Abhängigkeit der Zündgrenzen bei Methan/Luft-Gemischen von der Anfangstemperatur mit der Zündenergie als Parameter

Den eigenen Messungen hinzugefügt sind die nach Gl. 3.3.3-1 und 3.3.3-2 berechneten Geraden. Es wurden zwei Gemischzusam-

mensetzungen innerhalb des Zündgrenzbereiches willkürlich gewählt. Die Übereinstimmung mit der experimentell gefundenen Funktion ist sehr gut. Die Arbeiten anderer Autoren [8, 68, 69] sind ebenfalls eingezeichnet. Hier ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung in Bezug auf den Einfluß der Temperatur. Wiederum interessant ist der beachtliche Einfluß der Zündenergie, der mit steigender Anfangstemperatur sogar noch zunimmt. Es gelingt auch hier, die Größenordnung der von den Autoren bei ihren Versuchen verwendeten Zündenergien im nachhinein abzuschätzen.

Die Erscheinung der sog. "kalten Flammen", d.h. eine Umsetzung mit gegenüber der eigentlichen Explosion wesentlich geringeren Temperaturen und Drücken, muß bei Alkanen erst vom Butan an aufwärts berücksichtigt werden [80] .

3.3.3.2 Das System Ammoniak/Luft

Die Messungen erfolgten auf drei Temperaturniveaus: 20°C, 150°C und 300°C:

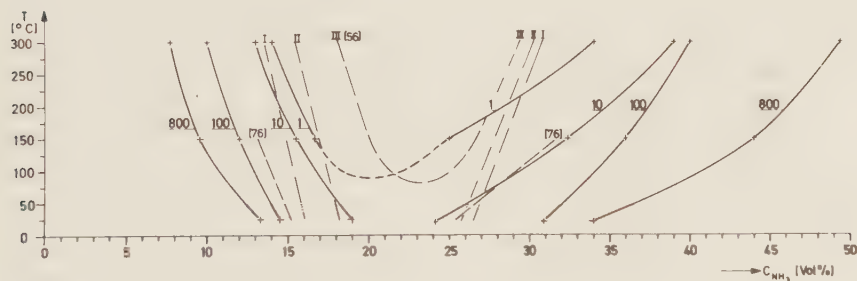


Abb. 3.3.3.2-I Temperaturabhängigkeit der Zündgrenzen von Ammoniak/Luft-Gemischen (Zündenergie als Parameter)

I, II und III sind Messungen von WHITE [56] in einem geschlossenen Rohr von 50 mm $\varnothing$ mit der Flammenfortpflanzungsrichtung aufwärts (I), horizontal (II) und abwärts (III). Es zeigt sich

eine überaus starke Abhängigkeit, die - vor allem an der oberen Zündgrenze - wesentlich stärker ausfällt als bei WHITE. Offensichtlich läßt das 50 mm - Rohr keine ungehinderte Ausbreitung der Ammoniakflamme zu. Bei geringen Zündenergien kann die Abhängigkeit noch als linear bezeichnet werden. Bei hohen Zündenergien nimmt die Ausweitung des Zündbereiches mit steigender Temperatur ab.

3.3.3 3 Das System Kohlenmonoxid/Luft

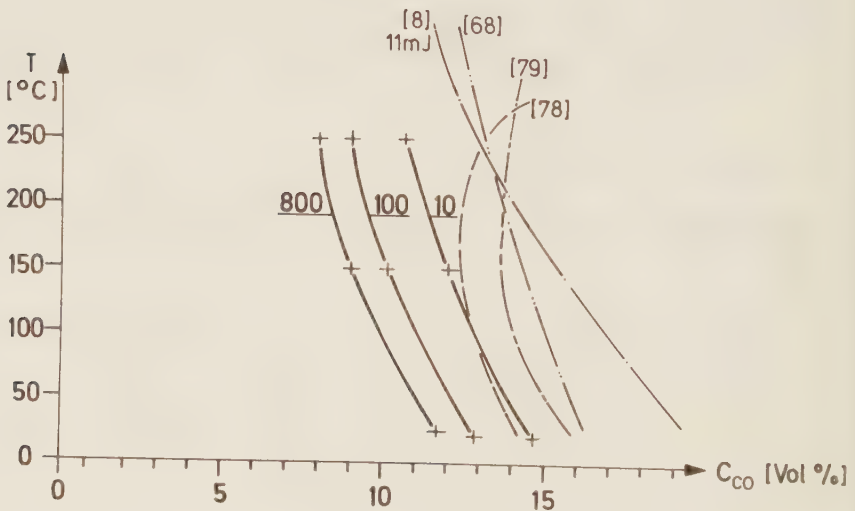


Abb 3.3.3.3-I Temperaturabhängigkeit der unteren Zündgrenze von CO/Luft-Gemischen (Zündenergie als Parameter)

Der Zündbereich weitet sich wie erwartet auch hier mit steigender Temperatur kräftig aus. Die von ROSZKOWSKI [78] sowie BERL und FISCHER [79] oberhalb 200°C beobachtete Einengung des Zündbereiches konnte nicht bestätigt werden. Damit befinden sich die Ergebnisse dieser Arbeit in Einklang mit den neueren Werten von WHITE [68] und KWIATKOWSKI [8], die ebenfalls eine stetige Ausweitung mit vergleichbarer Steigung gefunden haben.

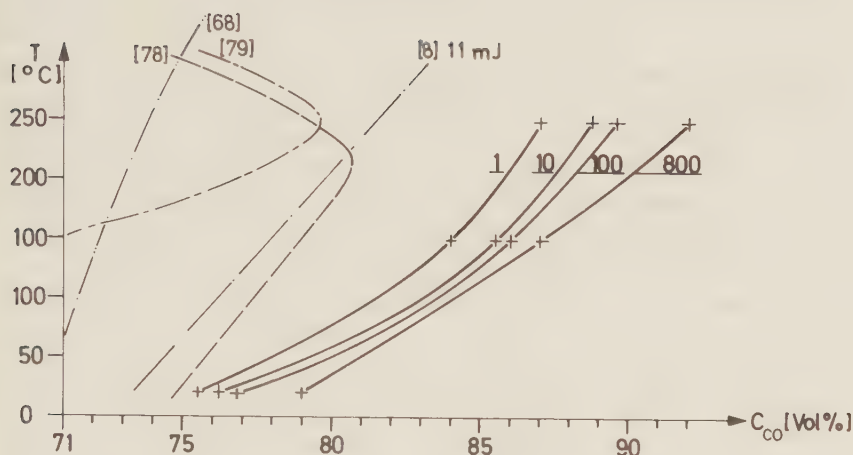


Abb. 3.3.3 3-II Temperaturabhängigkeit der oberen Zündgrenze von CO/Luft-Gemischen (Zündenergie als Parameter)

Allgemein wurde ein wesentlich breiterer Zündbereich ermittelt, der die Literaturdaten sowohl an der unteren als auch an der oberen Zündgrenze beachtlich überschreitet. Diese Abweichung läßt sich wiederum mit der unterschiedlichen Zündenergie erklären. Bereits BERL und FISCHER [79] fanden, daß sich bei "starker" Zündung mit einem großen 150 mm - Funkeninduktor breitere Zündbereiche ergaben, als mit einem 15 mm - Funkeninduktor. Sie führten diese Erscheinung jedoch nur auf die thermische Wirkung des großen Induktors zurück und maßen den damit erzielten Meßergebnissen keine Bedeutung bei. Auch in neuerer Zeit werden noch Versuche mit geringen Zündenergien angestellt, so z B von v. KWIATKOWSKI [8], der 11,3 mJ als ausreichend ansieht, die Zündgrenze einer Reihe von Brennstoff/Luft-Gemischen zu bestimmen.

Extrapoliert man mit Hilfe von Abb. 3.3.1.3-II den Zündbereich auf diese Zündenergie, so kommen die Ergebnisse dieser Arbeit

mit den Werten aus [8] weitgehend zur Deckung.

3.3.4 Einfluß des Anfangsdruckes

Nicht so unbestritten wie die Auswirkung der Anfangstemperatur ist der Einfluß des Anfangsdruckes auf die Zündgrenzen. Während übliche Luftdruckschwankungen keinen meßtechnisch erfaßbaren Einfluß auf die Zündgrenzen ausüben [80], verengt sich im Unterdruckgebiet der Zündbereich mit abnehmendem Druck, bis die Grenzen zusammenfallen. Unterhalb eines bestimmten Grenzdruckes - oft auch Explosionsgrenze genannt [59] - hört die Fähigkeit zur Reaktionsfortpflanzung ganz auf. Jedoch läßt sich mit steigender Zündenergie [81], zunehmendem Gefäßdurchmesser [82], abnehmender Wärmeleitfähigkeit [83] und zunehmendem Elektrodenabstand [84] eine Absenkung dieses Grenzdruckes erzwingen. Die Reaktionsgeschwindigkeit der wärmeliefernden Explosionsreaktion nimmt infolge der größeren freien Weglänge ab. Dies läßt den Schluß zu, daß die Einengung des Zündbereichs im Unterdruckgebiet ein Wärmeverlustproblem darstellt.

Bei steigendem Anfangsdruck hingegen ergibt sich im allgemeinen wegen der zunehmenden Reaktionsgeschwindigkeit ein vergrößerter Zündbereich, insbesondere ein Ansteigen der oberen Zündgrenze zu brennstoffreicheren Gemischen hin. Die untere Zündgrenze hingegen ändert sich kaum [80]. Manche Stoffe, wie z.B. CO, zeigen mit wachsendem Primärdruck zunächst eine Verengung, dann eine Erweiterung des Zündbereiches. Offenbar spielen hier mehrere in entgegengesetzter Richtung wirkende Faktoren eine Rolle, die vom Druck abhängen.

Die im Versuchsprogramm vorgesehene Erhöhung des Anfangsdruckes wurde bis 10 bar durchgeführt. Eine weitere Erhöhung des Druckes verursachte Zündstörungen, die infolge ungenügend hoher Durchschlagsspannung bzw. zu geringem Elektrodenabstand auftraten. Diese durch das PASCHEN-Gesetz [105]

$$\text{Druck} \times \text{Elektrodenabstand} = \text{Konstante} \times \text{Durchschlagsspannung}$$
auferlegte Schwierigkeit ist apparativer Art und durch die Zünd-

spannung (20 kV Hilfsfunken, 8 kV Hauptfunken) nach oben, sowie durch den gerade noch justierbaren Elektrodenabstand 0,25 mm nach unten begrenzt.

Es ergaben sich mit dem Druck-Tangenten-Kriterium folgende Ergebnisse, die in tabellarischer Form zusammen mit Werten aus der Literatur wiedergegeben sind:

Anfangs- druck bar	TERRES et al. [85]		BERL u. WERNER [86]		BONE et al. [87]		eigene Messungen							
	Zu	Zo	Zu	Zo	Zu	Zo	Zu				Zo			
							Zündenergie J							
							800	100	10	1	800	100	10	1
1	6,0	13,0	6,3	12,5	5,7	14,2	4,1	4,3	4,7	4,8	19,0	17,4	16,1	14,5
10	6,6	14,0			5,8	16,0	3,5	4,3	4,8	5,5	25,8	21,5	18,2	15,0
21			7,5	12,0										
50					5,7	29,5								
125					5,7	45,4								
400			5,2	46,0										

Tabelle 3.3.4-I Druckabhängigkeit der Zündgrenzen des Systems Methan/Luft

Die von BERL u. WERNER beobachtete Einengung des Zündbereiches konnte nicht bestätigt werden. Dagegen zeigt sich ähnlich wie bei BONE et al. eine starke Verschiebung der oberen Zündgrenze ins brennstoffreichere Gebiet. Die untere Zündgrenze verschiebt sich dagegen erwartungsgemäß kaum. Eine Erhöhung der Zündenergie bringt - ähnlich wie bei der Temperaturabhängigkeit - eine deutliche Verbreiterung des Zündbereiches mit sich.

In Übereinstimmung mit den meisten Autoren übt der Anfangsdruck nur einen geringen Einfluß auf die Zündgrenzen aus. Lediglich bei sehr hohen Zündenergien verschiebt sich der Zündbereich in Richtung höhere Ammoniak-Konzentration.

Der Einfluß der Zündenergie macht sich auch bei höherem Anfangsdruck durch eine Auffächerung der Zündgrenzen bemerkbar.

Anfangs- druck bar	NETTES- HEIM [88]		BUCKLEY u. HUSA [76]		BERL u. BAUSCH [89]		FRANCK u. DÖRING [90]		eigene Messungen					
	Zu	Zo	Zu	Zo	Zu	Zo	Zu	Zo	Zu			Zo		
									Zündenergie J					
									10	100	800	10	100	800
1	15,5	27,5	15,2	25,2	21,9	21,9	16		19,0	14,5	13,3	24,2	30,2	34,0
7			15,1	28,6										
10							16		19,4	17,2	15,1	24,5	30,8	37,0
16					17,1	28,8	16							
20							16							
36					17									
130	14	47												

Tabelle 3.3.4-II Druckabhängigkeit der Zündgrenzen des Systems
Ammoniak/Luft

Anfangs- druck bar	BONE et al. [87,91]		TERRES u. PLENZ [40]		MUNKE u. SÖDER [80]		eigene Messungen									
	Zu	Zo	Zu	Zo	Zu	Zo	Zu					Zo				
							Zündenergie J									
							0,1	1	10	100	800	0,1	1	10	100	800
1	14	71	15,5	73	14	71			14,7	12,9	11,7		75,5	76,2	76,8	79,0
5			17	66,5												
10	17	62,5	18	64			19,2	16,1	15,6	14,8	13,1	65,5	67,8	68,5	69,1	74,5
30	20	58,5			20	58										
35					20,5	56,0										
125	20,5	51			21	52										
800					19,2	57										

Tabelle 3.3.4-III Druckabhängigkeit der Zündgrenzen des Systems
Kohlenmonoxid/Luft

Bei CO/Luft-Gemischen finden alle Autoren übereinstimmend eine Verengung des Zündbereiches mit ansteigendem Druck. Erst bei extrem hohem Anfangsdruck erweitert sich der Bereich der zündfähigen Mischung wieder. Für sicherheitstechnische Betrachtungen ist jedoch empfehlenswert, diesen Anomalien - seien sie reaktionstechnischer oder apparatespezifischer Natur - keine Beachtung zu schenken, sondern grundsätzlich mit einer erheblichen Ausweitung des Explosionsbereiches bei erhöhten An-

fangsdrucken zu rechnen. Das gilt insbesondere bei Stoffen, für die keine experimentellen Daten vorliegen.

Die Ergebnisse der vorangegangenen Kapitel haben gezeigt, daß der dominierende Einfluß der Zündenergie trotz Veränderung der Behältergröße- und Geometrie, Anfangsdruck- und Temperatur, Zündart, Gasanalysetechnik und Brennstoffart ungeschmälert erhalten bleibt. Damit sind mögliche Einwände entkräftet, die der Zündenergie eine Veränderung der Versuchsbedingungen in die oben genannte Richtung unterstellen.

So können die früher erhobenen Bedenken [79], eine hohe Zündenergie könnte lediglich durch Aufwärmen des Gefäßinhaltes und damit über den Einfluß der Anfangstemperatur den Zündbereich erweitern, durch zwei experimentelle Ergebnisse widerlegt werden:

- a) die thermische Funkenreichweite beträgt - selbst bei extrem hohen Zündenergien von ca. 1000 J - nicht mehr als 30 mm, was durch schnell ansprechende Thermoelemente bewiesen werden konnte
- b) auch in den verwendeten extrem großen Zündgefäßen von 1 m³ bzw. 15 m³ Inhalt mit dem Wandabstand von ca. 100 Funkenradien bleibt der Einfluß der Zündenergie erhalten. Der thermische Effekt, den die Zündenergie auf das Gesamtvolumen ausüben kann, ist verschwindend gering.

4. Theorie der Zündung von Explosionen

Die Entzündung eines Gemisches kann auf vielfache Weise ausgelöst werden, etwa durch

- eine Zündflamme
- einen Funken
- einen schmelzenden Draht
- eine heiße Wand
- Kompression des Gemisches

- Zufuhr von intensiver elektromagnetischer Strahlung
- geeignete Katalysatoren
- spontane chemische Reaktionen (pyrotechnische Zünder) usw.

Die zur Deutung der Zündvorgänge notwendigen Überlegungen lassen sich im wesentlichen auf zwei Modell, die

Wärmeexplosion und die
Kettenexplosion

zurückführen. Im Hinblick auf die im Experiment verwendete Art des Zündinitials findet die Funkenzündung im folgenden besondere Beachtung.

4.1 Wärmeexplosion

Bekanntlich hängt die Reaktionsgeschwindigkeit jeder chemischen Umsetzung sehr stark von der Temperatur ab. Häufig wird dieser Zusammenhang durch die **ARRHENIUS-Beziehung**

$$r \sim \exp (-E_a/RgT)$$

ausgedrückt. In einem Brennstoff/Luft-Gemisch, das in einem abgeschlossenen Modellgefäß unter konstantem Druck gehalten wird, soll eine exotherme Gasreaktion ablaufen. Die Wände bestimmen die Anfangstemperatur der Gasmischung. Wenn sich die Temperatur durch frei werdende Reaktionswärme ändert, können sie Wärme mit unendlich großer Wärmeleitfähigkeit aufnehmen. Mit steigender Gastemperatur wächst die Reaktionsgeschwindigkeit und der auftretende Temperaturgradient setzt den Wärmetransport in Richtung Wand in Gang.

Für die Frage, ob sich eine Explosion entwickeln kann, ist folgende Bedingung insteressant: Wann überwiegt die Wärmeproduktion durch chemische Reaktion die Wärmeableitung soweit, daß die Reaktion sich selbst beschleunigen und zur Explosion führen kann? Diese Frage kann man mit zwei Methoden klären:

- a) Man bestimmt die zeitliche Änderung der Temperatur in einem Volumenelement (SEMENOV-Modell [92])

- b) Man untersucht, bis zu welcher maximalen Temperatur eine stationäre Temperaturverteilung möglich ist (FRANK-KAMENETSKII-Modell [93])

Beide Modelle sind ausführlich bei JOST [59] und KAPPLER [11] diskutiert, sodaß hier nur das vergleichende Ergebnis angegeben werden soll.

Ausgehend von der Annahme, daß die Induktionszeit einer stark exothermen Reaktion so kurz ist, daß bis zum Eintreten der Explosion praktisch kein Stoffverbrauch auftritt, verzichten die Autoren auf die Materialbilanz. Die Energiebilanzen können für ein geometrisch einfaches Versuchsgefäß (z.B. Kugel) auf ein eindimensionales Problem reduziert werden und lauten für den stationären Zustand:

$$\frac{\alpha F}{V} = (-\Delta H_R) k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RgT}\right) \cdot c_0 \quad (4.1-1)$$

(SEMENOV)

$$\lambda \left(\frac{d^2 T}{dx^2} + \frac{m}{x} \frac{dT}{dx} \right) = -(-\Delta H_R) k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RgT}\right) \cdot c_0 \quad (4.1-2)$$

(KAMENETSKI)

Der Unterschied liegt also in einem Wärmeleitungsterm, den SEMENOV nicht berücksichtigt, weil der von der Annahme einer räumlich einheitlichen Temperatur mit plötzlichem Temperaturabfall an der Gefäßwand ausgeht.

Aus der Gleichung (4.1-1) folgt mit

$$T_z - T_0 = \frac{RgT_0^2}{E_a}$$

$$\frac{V(-\Delta H_R) k_0 c_0 E_a e}{Rg T_0^2 \alpha F} \exp(-E/RT_0) = 1 \quad (4.1-3)$$

Diese Beziehung stellt die von SEMENOV abgeleitete kritische Bedingung für die Selbstzündung dar.

Der FRANK-KAMENETSKII-Ansatz (4.1-2) liefert einen einzigen Parameter λ , den man als dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit bezeichnen kann und der alle charakteristischen Merkmale des

Reaktionsgemisches und des Versuchsgefäßes enthält:

$$\kappa = \frac{(-\Delta H) E a l^2 k_0 c_0}{\lambda R g T_0^2} \quad (4.1-4)$$

Für Werte von κ , die keine Lösung der Dgl. 4.1-2 zulassen, steigt die Temperatur unbegrenzt an, d.h. es tritt Explosion ein. Alle anderen Werte des Parameters κ führen zu einem stationären Zustand.

Die kritische Bedingung für die Selbstentzündung beider Modelle stimmen überein, wenn man den Ausdruck $\alpha F/V$ durch $\lambda e/l^2$ ersetzt und der Temperatur T in Gleichung (4.1-2) einen Repräsentativwert $\bar{T}$ für das parabolische Temperaturprofil zuordnet [11].

Durch das Fehlen der Materialbilanz können beide Modell natürlich nicht die Konzentrationsabnahme der Ausgangsstoffe während der Anfangsphase berücksichtigen. Bei den meisten homogenen Gasreaktionen ist diese Vereinfachung jedoch nicht mehr zulässig. Verfeinerte Modelle von ADLER und ENIG [94] sowie TYLER und WESLEY [95] beziehen die Materialbilanz mit ein.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -k_0 \exp(-Ea/RgT) f(c) \quad (4.1-5)$$

Die numerische Lösung führt zu dem Explosionskriterium, daß ein einziger Wendepunkt in der Temperatur/Konzentrationskurve vorliegen muß [94]. TYLER und WESLEY hingegen benützen das Auftreten eines Wendepunktes in der Temperatur/Zeit-Kurve als Explosionskriterium.

Beide Modelle beschreiben die tatsächlichen physikalischen und chemischen Vorgänge nur unvollkommen, da sie Diffusionsvorgänge nicht mit einbeziehen. Da jedoch bei Gasen der Diffusionskoeffizient D_f und die Temperaturleitfähigkeit in der gleichen Größenordnung liegen, kann man nicht eine Einflußgröße berücksichtigen und die andere vernachlässigen. KAPPLER [11] hat deshalb das TYLER und WESLEY-Modell erweitert und ein Diffusionsglied in die Materialbilanz eingefügt:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_f \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{m}{x} \frac{\partial c}{\partial x} \right) - k_0 \exp(-Ea/RgT) f(c) \quad (4.1-6)$$

Bei unveränderter Energiebilanz erhält er nach numerischer Lösung einen kritischen Explosionsparameter $\mathfrak{K}$, der zwischen den Werten des FRANK-KAMENETSKI-Modells und des TYLER und WESLEY-Modells zu liegen kommt, d.h. die zu einer Explosion führende Anfangstemperatur T_0 liegt bei Einbeziehung der Diffusion höher als bei Vernachlässigung des Stoffverbrauchs und niedriger als bei Einbeziehung des Stoffverbrauchs.

4.2 Kettenexplosion

Während bei der Wärmeexplosion die durch Reaktion entwickelte Wärme die Ursache der Entzündung ist, geht man bei der Kettenexplosion davon aus, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch Kettenverzweigung exponentiell ansteigt. Nach einer sog. Kettenstartreaktion, die mit einer verschwindend geringen Geschwindigkeit r_s abläuft, werden mit der Ausgangssubstanz neue aktive Teilchen gebildet. Wenn mehr aktive Teilchen entstehen als verbraucht werden, spricht man von Kettenverzweigung. Der Kettenabbruch kommt durch Rekombination bzw. Wandreaktionen zustande.

Nimmt man an, daß unerschöpflich viele Teilchen der Spezies c^* vorhanden sind, die isotherm reagieren, so kann man nach SEMENOV [92] folgende Beziehung aufstellen:

$$\frac{dc^*}{dt} = r_s + k_v c^* - k_a c^* \quad (4.2-1)$$

k_v und k_a bedeuten die sog. kinetischen Koeffizienten der Kettenverzweigung und des Abbruchs. Mit dem kinetischen Koeffizienten k_w , der die Kettenwachstumsreaktion charakterisiert, ergibt sich die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit als Lösung

$$r = k_w c^* = \frac{k_w r_s}{k_v - k_a} \left[\exp(k_v - k_a)t - 1 \right] \quad (4.2-2)$$

Als Explosionskriterium dient nun das Wechselspiel der gebildeten und verschwindenden Teilchen. Ist $k_v > k_a$, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit exponentiell an, d.h. es kommt zur Explosion. Für den Grenzfall $k_v = k_a$ ist mit einem linearen

Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit zu rechnen. Im Fall $k_v < k_a$ klingt die Reaktion rasch ab.

Die vereinfachenden Annahmen wie Isothermie und eine Art eines aktiven Teilchens sind in der Wirklichkeit selten anzutreffen. Meistens muß mit nichtisothermen Kettenexplosionen und mit mehreren aktiven Zwischenprodukten gerechnet werden. Derartige Probleme lassen sich mit dem Quasistationaritätsprinzip für die Zwischenprodukte vereinfachen. Der stets zu erwartende Temperaturanstieg ist zu erfassen, indem man die Modelle der Wärmeexplosion und der isothermen Kettenexplosion verknüpft, wie GRAY und YANG [96] dies durchgeführt haben.

Bei einer realen Kettenexplosion wird es infolge der Exothermie der Reaktion zu einem raschen Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit kommen, was eine weitere Erwärmung zur Folge hat. Auf diese Weise wird schnell eine kritische Temperatur erreicht, bei der die erzeugte Wärmemenge größer als die abgeführte ist. Dieser Zeitpunkt signalisiert den Übergang von der Kettenexplosion in die Wärmeexplosion, von dem später noch die Rede sein wird.

4.3 Funkenzündung

4.3.1 Räumliche und zeitliche Temperaturverteilung im Funken

Die bisher behandelten Entzündungsvorgänge setzten eine zeitlich konstant gehaltene Temperatur des Behälters oder der Wand voraus. Bei der im Experiment verwendeten Funkenzündung trifft diese Voraussetzung nicht zu. Hier steht eine bestimmte Energie zur Verfügung, die kurzzeitig und nahezu punktförmig an das Gasgemisch abgegeben wird. Damit sinkt auch die Temperatur der Zündquelle ziemlich rasch ab.

Die zeitliche Änderung der Temperatur der Zündquelle - die auch ein heißer Festkörper sein kann - ist in Abb. 4.3-I in einer von JOST [59] vorgeschlagenen Weise dargestellt:

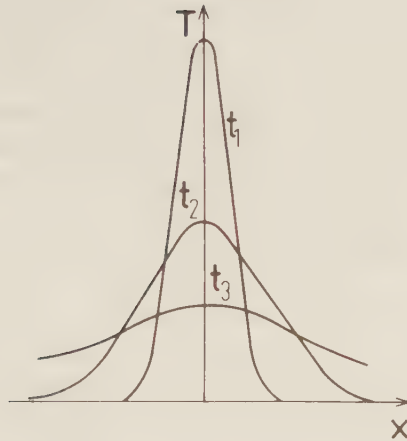


Abb. 4.3-I Verlauf des Temperaturprofils vom Zentrum der Zündquelle aus für aufeinanderfolgende Zeiten

Die Grafik berücksichtigt nicht den sehr schnellen ($t_e \ll t_1$) Aufbau des Temperaturfeldes im Funkenvolumen, der nach WEIZEL und ROMPE [97] - teilweise gestützt auf die experimentellen Ergebnisse im Kapitel 2.1.2.5.4 - in vier Phasen abläuft:

- a) Der erste elektrische Durchschlag, bei dem sich ein Entladungskanal von mäßiger Temperatur, die man vielleicht bei 3000 K zu suchen hat.
- b) Die Erhitzung des Plasmas unter Entladung des Kondensators in einem aperiodischen Vorgang, bei dem die Selbstinduktion noch wenig Rolle spielt.
- c) Eine gedämpfte Schwingung, bei der die Selbstinduktion den ohmschen Funkenwiderstand überwiegt und die den Kondensator völlig entlädt. Gegen Ende dieses Vorganges erreicht die Plasmatemperatur kurzzeitig ihren höchsten Wert von ca. 50000 K.
- d) Ein Stadium, in welchem die Plasmaenergie allmählich abgestrahlt wird. Dieser Vorgang vollzieht sich wesentlich langsamer als die elektrische Entladung.

Im allgemeinen wird es sich bei der elektrischen Funkenzündung nicht um einen rein thermischen Vorgang handeln, denn es werden auch Atome und Radikale gebildet. Bei Temperaturen über 1000°C ist jedoch die thermische Beschleunigung der Reaktion größer als die Beschleunigung durch Kettenverzweigung [12], sodaß die auf der Grundlage einer reinen Wärmetheorie abgeleiteten formalen Beziehungen nicht notwendig ihre Gültigkeit verlieren müssen.

4.3.2 Modell von SILVER

Der Erfolg einer kugelförmigen Zündquelle ist für eine bestimmte Temperatur von dem Durchmesser des Zündinitials abhängig. Experimentell bestätigt wurde dies von SILVER [98] und PATERSON [99], die erhitzte Kugeln aus Platin bzw. Quarz in die zündfähige Gasmischung einbrachten. Dabei wurde für eine Leuchtgas/Luft-Mischung (10 Vol-%) folgendes Ergebnis erzielt:

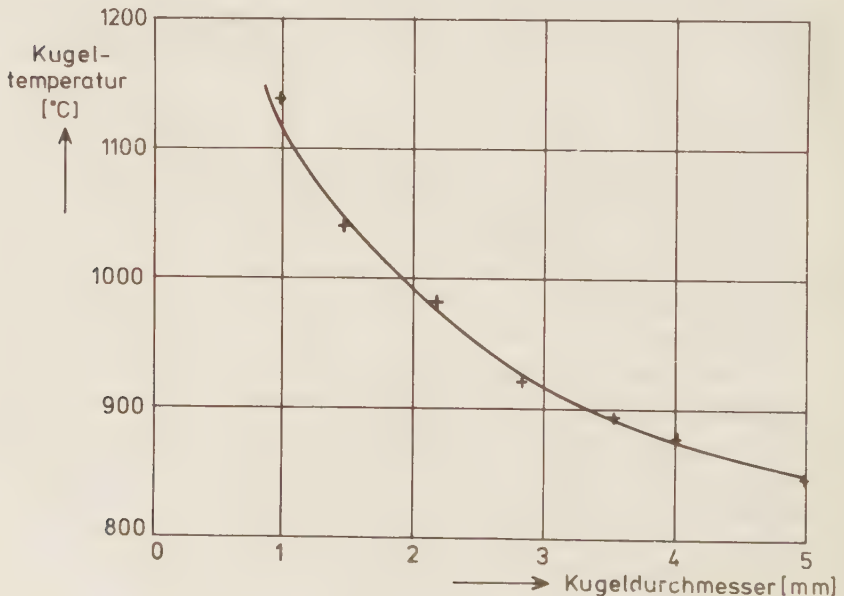


Abb. 4.3.2-I Zündung von Leuchtgas/Luft-Mischung durch heiße Kugeln

SILVER versucht eine sehr vereinfachte Behandlung der Ergebnisse, die im wesentlichen auf die Anwendung der Wärmetheorie hinauslaufen. Ausgehend von der Zündgleichung (4.1-2) - deren linke Seite die Abkühlung durch Leitung im kugelsymmetrischen Fall und deren rechte Seite die Erhitzung durch Reaktionswärme angeben - macht er den Ansatz durch folgende Vereinfachungen einer Lösung zugänglich: Die Gaskonzentration sei konstant und gleich der Anfangskonzentration. Die Gasschicht der Dicke δb in unmittelbarer Nachbarschaft der Oberfläche wird momentan auf die Temperatur T_1 erwärmt. Die Wärmeabgabe nach außen (Kaltgas T_0) wird pro Flächeneinheit F zu $F(T_1 - T_0)$. Bei linearem Temperaturverlauf innerhalb der Gasschicht b wird der Wärmeverlust

$$8 \pi \times F(T_1 - T_0) \delta b \quad (4.3.2-1)$$

Die Wärmeproduktion in dieser Schicht ist

$$4 \pi x^2 \delta b K_1 \exp(-K_2/T_1) \quad (4.3.2-2)$$

Für den stationären Fall sind beide Ausdrücke gleich (Zündbedingungen) und es gilt:

$$x = \frac{2F}{K_1} (T_1 - T_0) \exp(K_2/T_1)$$

Seine experimentellen Daten hat SILVER in der logarithmierten Form

$$\lg \frac{T_1 - T_0}{x} = \frac{K_2}{T_1} + \lg \frac{K_1}{2F}$$

aufgetragen und kommt zu einem linearen Zusammenhang zwischen $\lg \frac{1}{x}$ und $\frac{1}{T_1}$.

4.3.3 Modell von KHITRIN

KHITRIN [38] stellt sich bei seinen Überlegungen zur Funkenzündung ebenfalls auf den Boden der Wärmetheorie, bezieht jedoch den Reaktionsterm, den Anfangsdruck und die Bewegung der

Kugel im Gas - ausgedrückt durch die Nusselt-Zahl - mit ein. Der Lösungsweg ist ausführlich beschrieben [38], sodaß hier nur das Ergebnis verwertet werden soll. Aus der allgemeinen Form (beliebig viele Komponenten, beliebige Reaktionsordnung) gewinnt man unter der Annahme, daß die Oberflächentemperatur der Zündquelle mit der Temperatur der angrenzenden Gasschicht gleich ist:

$$\frac{Nu}{d} = K4 \sqrt{P_o n_o} \exp \left(- \frac{E_a}{2R_g T_1} \right) \quad \begin{array}{l} \text{für eine Reaktion} \\ 1. \text{ Ordnung} \end{array} \quad (4.3.3-1)$$

$$\frac{Nu}{d} = K5 P_o \sqrt{n_o \left[2n_o + (1 - 2n_o) \frac{E_a (T_1 - T_o)}{R_g T_o^2} \right] \exp \left(- \frac{E_a}{2R_g T_1} \right)} \quad \begin{array}{l} \text{für eine Reaktion} \\ 2. \text{ Ordnung} \end{array} \quad (4.3.3-2)$$

Eine weitere Vereinfachung ergibt sich bei Gl. (4.3.3-2) durch die Tatsache, daß sich durch eine tausendfache Änderung des Wertes von $\exp(-E_a/2R_g T_1)$ der Faktor

$$n_o \left[2n_o + (1 - 2n_o) \frac{E_a (T_1 - T_o)}{R_g T_o^2} \right]$$

nur ungefähr um das Fünf-fache ändert. KHITRIN zieht daher diesen Faktor in die neue Konstante $K6$ mit ein und erhält:

$$\frac{Nu}{d} \cong K6 P_o \left(\exp - \frac{E_a}{2R_g T_1} \right) \quad (4.3.3-3)$$

Für ein ruhendes Gas, wie es bei dieser Arbeit vorliegt, ist $Nu = 2$. Die logarithmierte Darstellung ergibt die kritische Temperatur, die nötig ist, um bei gegebenem Funkendurchmesser eine Zündung auszulösen.

$$T_1 = \frac{\frac{E_a}{2R_g} \lg e}{\lg (K6 P_o \frac{d}{2})} \quad (4.3.3-4)$$

T_1 läßt sich also in Abhängigkeit vom Funkendurchmesser berechnen und man erhält unter Einbeziehung eines Meßwertes aus den SILVERschen Messungen (Methan/Luft-Mischung 8%ig, zündet durch

eine Platinkugel von 6,5 mm Durchmesser bei 1200°C) und der Aktivierungsenergie von Methan folgende Darstellung:

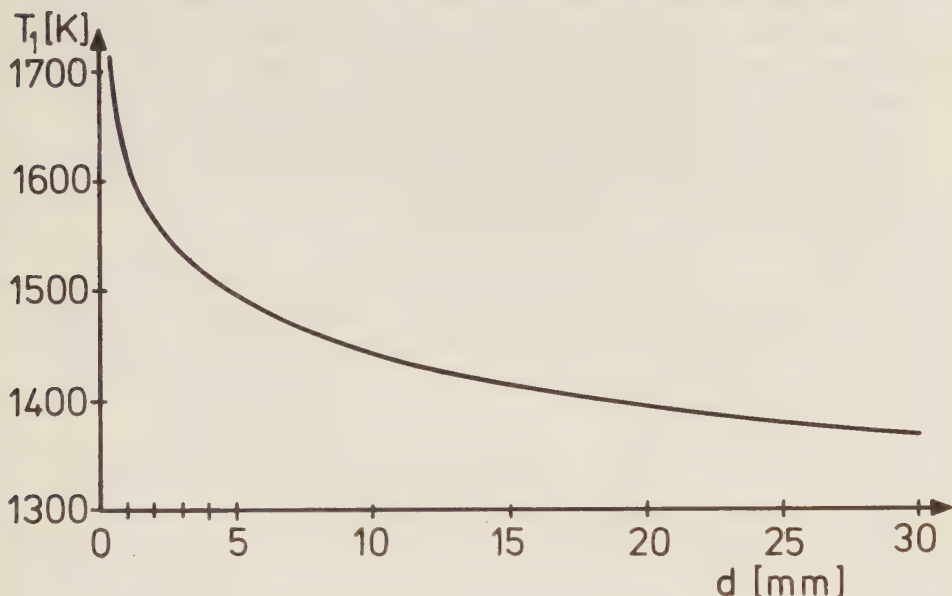


Abb. 4.3.3-I Abhängigkeit der kritischen Temperatur vom Funken­durchmesser für $P_0 = 1$ bar

Auf linearen Koordinaten der Abb. 4.3.3-I dargestellt, fällt sogleich die Ähnlichkeit mit der experimentell ermittelten Kurve von SILVER (Abb. 4.3.2-I) auf. Die Differenz ist in den unterschiedlichen kinetischen Parametern (Aktivierungsenergie, Geschwindigkeitskonstanten) der verglichenen Gase zu sehen.

4.3.4 "Hot-Spot" - Modell

Bei den vorangegangenen Modellansätzen der Funkenzündung wurde das Problem stets so stark vereinfacht, daß eine geschlossene Lösung des Ansatzes möglich wurde. Das "hot-spot"-Wärmeexplosionsmodell kann zwar ebenfalls auf einige vereinfachende Annahmen nicht verzichten; mit Hilfe der numerischen Lösung des Dgl.-Systems gelingt es jedoch, ein Ergebnis zu erhalten,

ohne den Reaktionsterm zu vernachlässigen.

Die "hot-spot"-Wärmeexplosion geht von einem momentan auf hohe Temperatur gebrachten Teilvolumen aus. Als ein in der Praxis einigermaßen gut realisiertes Beispiel möge dafür der Mechanismus der Funkenzündung dienen, wie er unter Abschnitt 4.3.1 näher beschrieben ist. Das kennzeichnende Temperaturprofil in Abb. 4.3.4-I charakterisiert auch die Temperaturverteilung bei den Modellen von SILVER und KHITRIN, die kugelförmige "hot-spots" zugrundelegen. Das vorliegende Modell läßt auch platten-, zylinder-, oder kugelförmige Zündquellen zu.

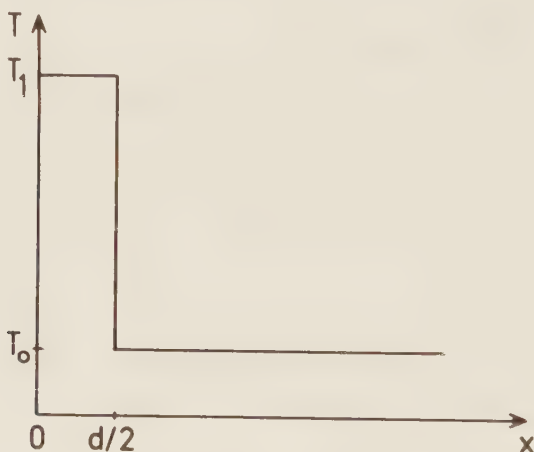


Abb. 4.3.4-I Anfangstemperaturprofil für spontane Zündquellen

Eine Explosion tritt nur dann ein, wenn die Temperatur des heißen Kerns so hoch ist, daß die an die Gasschicht übertragene Wärmemenge zur selbsttätigen Ausbreitung der Flamme ausreicht.

FRIEDMAN [100] u. MERZHANOV [101] geben ebenfalls folgenden Ansatz für den örtlichen und zeitlichen Temperaturverlauf an, wobei sie Stoffverbrauch und Wärmeverluste an die Umgebung während der Induktionsperiode vernachlässigen. Der "hot-spot"

soll innerhalb eines homogenen explosionsfähigen Mediums unendlicher Ausdehnung erzeugt werden.

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{m}{x} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + (-\Delta H_R) k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{R_g T}\right) c_0 \quad (4.3.4-1)$$

mit den Randbedingungen

$$t = 0 \quad x \leq d : T = T_1 \quad x > d : T = T_0$$

$$t \geq 0 \quad x = 0 : \partial T / \partial x = 0 \quad x = \infty : \partial T / \partial x = 0$$

Die numerische Lösung [11,100,101] ergibt - ähnlich wie unter Abschnitt 4.1 - eine dimensionslose kritische Reaktionsgeschwindigkeit $\mathfrak{u}_{kr}$, die von der Spot-Geometrie und dem Ausdruck

$$\frac{E_a}{R_g T_1^2} (T - T_1)$$

abhängt. Aus der Definitionsbeziehung von $\mathfrak{u}$ (Gl. 4.1-4) läßt sich die kritische Abmessung d_{kr} des "hot-spot" gewinnen. Mit einer Explosion ist dann zu rechnen, wenn $d > d_{kr}$ wird. Für die Kugel erhält man

$$d_{kr} = 3.48 \left[\frac{\lambda R_g T_1^2 \exp(E_a/R_g T_1)}{(-\Delta H_R) E_a k_0 c_0} \right]^{0,5} \left[\frac{E_a}{R_g T_1^2} (T_1 - T_0) \right]^{0,3} \quad (4.3.4-2)$$

4.3.5 Verknüpfung von Zündenergie und Brennstoffkonzentration

Die experimentell ermittelten Funkendurchmesser aus Abb.

2.1.2.3-II, die nichts weiter als d_{kr} für die jeweilige Mindestzündenergie darstellen, gehorchen der Beziehung

$$E_Z = \frac{4}{3} \frac{d_{kr}^3 \pi}{8} \rho c_p (T_1 - T_0) \quad (4.3.5-1)$$

Die folgende Grafik zeigt den Verlauf der Beziehung (4.3.5-1). Die experimentell gewonnenen Funkendurchmesser sind als Meß-

punkte eingezeichnet und zeigen eine gute Übereinstimmung mit der theoretischen Geraden.

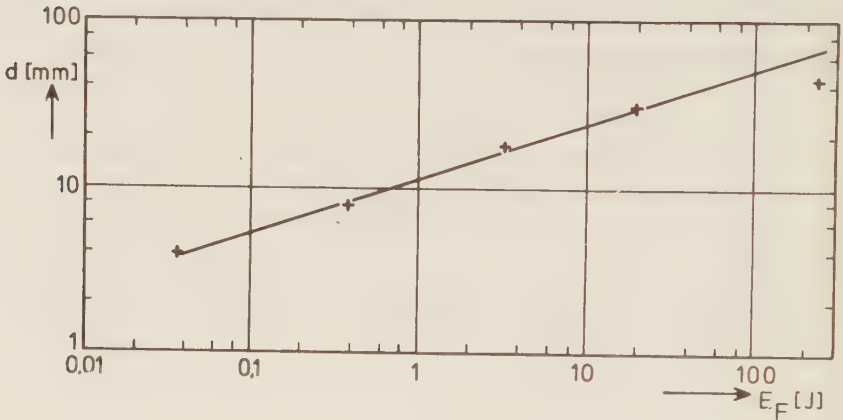


Abb. 4.3.5-I Zusammenhang zwischen Funkendurchmesser und Funkenzündenergie ($E_F = E_Z$)

Durch Einsetzen von Gl. (4.3.5-1) in (4.3.4-2) gewinnt man den Zusammenhang Zündenergie E_Z - Konzentration c_o :

$$E_Z = 22,06 \rho c_p \left[\frac{\lambda \exp(E_a/RgT_1)}{(-\Delta H_R) k_o c_o} \right]^{1,5} \left[\frac{RgT_1^2}{E_a} \right]^{0,6} (T_1 - T_o)^{1,9} \quad (4.3.5-2)$$

SANEMATSU [102] hat für CH_4 /Luft-Gemische mit Methanunterschuß eine Reaktionsgeschwindigkeit angegeben:

$$r = k_o \exp(-E_a/RgT) c_{CH_4} \quad (4.3.5-3)$$

Berücksichtigt man ferner, daß an beiden Zündgrenzen die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zu Verbrennungsgeschwindigkeit Λ ist, so läßt sich aufgrund des linearen Zusammenhangs von Λ und r nach einem Vorschlag von KAPPLER [11] schreiben:

$$r = k'_0 \exp(-E_a/RgT) \quad c = \varphi k_0 \exp(-E_a/RgT) \quad c_{CH_4} \quad (4.3.5-4)$$

Der Faktor φ stellt das Verhältnis der Verbrennungsgeschwindigkeit an der Zündgrenze zur Verbrennungsgeschwindigkeit der stöchiometrischen Zusammenstzung dar. Umfangreiche Meßdaten für Λ finden sich bei EGERTON et al. [103,104]. So wird z.B. für die untere Zündgrenze von Methan ein Wert von 3,4 cm/s angegeben, während bei stöchiometrischer Zusammenstzung $\Lambda = 40$ cm/s beträgt.

Gleichung (4.3.5-4) in (4.3.5-2) eingesetzt ergibt für Methan

$$E_Z = 22,06 \rho c_p \left[\frac{\lambda \exp\left(\frac{E_a}{RgT_1}\right)}{(-\Delta H_R) \varphi k_0 c_0} \right]^{1,5} \cdot \left[\frac{Rg T_1^2}{E_a} \right]^{0,6} \cdot (T_1 - T_0)^{1,9} \quad (4.3.5-5)$$

Die Gleichung verknüpft die Nettozündenergie mit anderen kennzeichnenden Parametern des Gemisches, die zum Teil berechenbar, zum Teil experimentell bestimmbar sind. Damit wäre eine Möglichkeit gegeben, die notwendige Zündenergie eines explosiblen Gasgemisches zu berechnen. Ob die Beziehung den Vergleich mit experimentell ermittelten Daten standhält, soll im nächsten Abschnitt untersucht werden.

4.3.6 Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Zündenergien

Die Werte für die Wärmeleitfähigkeit des Gemisches wurden nach der Beziehung

$$\lambda = \frac{c}{100} (\lambda_g - \lambda_1) + \lambda_1 \quad (4.3.6-1)$$

ermittelt, wobei die Daten aus Tabellenwerken [3] stammen. In gleicher Weise wurden die Werte für die Gasdichten errechnet. Die mittlere spezifische Wärme gehorcht der Beziehung

$$c_p = \frac{\frac{c}{100} (c_{pg} M_g - c_{p1} M_1) + c_{p1} M_1}{\frac{c}{100} (M_g - M_1) + M_1} \quad (4.3.6-2)$$

	Sym- bol	Dimen- sion	Luft	Methan (Vol-%)							
				100	4,7	5,0	6,0	8,1	12	15	18
Dichte bei 298 K	ρ	g/m^3	1184	657	1159	1158	1152	1141	1120	1105	1089
Spezifische Wärme	c_p	J/g K	1,005	2,219	1,037	1,039	1,046	1,062	1,090	1,113	1,137
Wärmeleitfähigkeit	λ	J/msK	0,026	0,034	0,026	0,026	0,027	0,027	0,027	0,027	0,027
Zündtemperatur	T_1	K			1369	1509	1578	1639	1518	1454	1317
normale Verbrennungs- geschwindigkeit	Λ	m/s			2,0	4,1	11,3	28	25	4,0 *	2,0 *
maximale normale Ver- brennungsgeschwindigkeit	$\Lambda_{\max}$	m/s						40,0			
Verhältnis der Verbren- nungsgeschwindigkeiten nach Gl. (4.3.5-4)	ψ	-			0,05	0,103	0,283	0,70	0,625	0,1	0,05
Reaktionsenthalpie	$-\Delta H_R$	J/g		50,19							
Aktivierungsenergie	Ea	kJ/Mol		213							
Gaskonstante	Rg	kJ/MolK		$8,315 \cdot 10^{-3}$							
Gaskonzentration	c	g/m^3			33,57	35,71	42,85	57,85	85,71	107,1	128,6
kritischer Funken- durchmesser	d_{kr}	mm			30	4	1,7	0,85	3,6	8,5	70
berechnete Zündenergie	Ez	J			10,2	0,058	0,0038	0,0003	0,001	0,03	0,7
gemessene Zündenergie	E _F	J			12	0,06	0,003	0,0004	0,03	0,4	200

* geschätzt

Abb. 4.3.6-I Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Zündenergien

Die Ergebnisse zeigen an der unteren Zündgrenze eine gute Übereinstimmung, sodaß die praktische Anwendung des Rechenverfahrens empfohlen werden kann. Eine gewisse Schwierigkeit besteht darin, daß die Zündtemperatur T_1 nur für sehr wenig Gemische bekannt ist.

Es wird sich notwendig erweisen, in einer zukünftigen Arbeit diese Temperaturen experimentell zu ermitteln, um zu überprüfen, ob die abgeleitete Beziehung auch für andere Brennstoffgemische gültig ist.

An der oberen Zündgrenze weichen berechnete und gemessene Zündenergie erheblich voneinander ab. Dies liegt wahrscheinlich darin begründet, daß hier die Beziehung von SANEMATSU, die für die Reaktionsgeschwindigkeit nur eine Abhängigkeit von der Methankonzentration, nicht jedoch von der Sauerstoffkonzentration beinhaltet, auch näherungsweise nicht mehr zulässig ist. Andere einfache kinetische Ausdrücke, die zur Lösung des Problems geeignet wären, konnten aus der Literatur nicht gefunden werden.

5. Zusammenfassung

Zur experimentellen Bestimmung der Zündgrenzen von Brennstoff/Inertgas/Sauerstoff-Gemischen wurde eine fernbedienbare Apparatur gebaut, die eine weitgehende Variation der Einflußgrößen Anfangsdruck (0 - 30 bar), Anfangstemperatur (0 - 400°C) und Zündenergie (10^{-3} - 10^3 J) erlaubt. Daneben kann das Flammenverhalten nahe den Zündgrenzen zur Festlegung von Zündgrenzkriterien mit Film- und Videokamera, Thermoelementen und Druckgebern registriert werden.

Es wurden Methan, Ammoniak, Kohlenmonoxid und Toluoldampf, jeweils mit Luft gemischt, untersucht. In Übereinstimmung mit der Literatur ergab sich eine Ausweitung des Zündbereiches mit steigender Anfangstemperatur, wobei nicht immer lineares Verhalten vorlag.

Die Abhängigkeit der Zündgrenzen vom Anfangsdruck ist in dem untersuchten Bereich gering, wobei für CO sogar eine Einschnürung des Zündbereiches bei höherem Druck festgestellt wurde.

Die Zündenergie übt einen dominierenden Einfluß auf die Lage der Zündgrenzen aus. Mit zunehmender Energie weitet sich der Zündbereich. Bei Anwendung von ca. 800 J Zündenergie wurde - im Vergleich zu den Literaturdaten, die bei niedriger oder nicht definierter Zündenergie gewonnen wurden - ein stets verbreiteter Explosionsgefahrenbereich gefunden. Vom sicherheitstechnischen Standpunkt aus ist es deshalb erforderlich, diese neuen Zündgrenzen zur Kenntnis zu nehmen, zumal man mit Zündquellen dieser Stärke in der Praxis rechnen muß. Es wird außerdem gezeigt, daß ein wesentlicher Grund für die Streuung der Literaturdaten in den unterschiedlichen Zündenergien zu suchen ist.

Die Messung der am Zündfunken abgegebenen Energie erfolgte auf direktem Weg über Strom- und Spannungsmessung und anschließender Multiplikation sowie Integration der Meßsignale. Es wurde festgestellt, daß nur ca. 20-40% der im Kondensator gespeicherten Energie ins Funkenvolumen abgegeben wird. Kenngrößen des Funkens wie Durchmesser, Dauer und Frequenz wurden meßtechnisch

erfaßt und diskutiert.

Eine Abhängigkeit der Zündgrenzen von der Behältergröße konnte (zumindest bei Methan/Luft-Gemischen) nicht festgestellt werden. Dagegen führte der Einsatz von extrem hohen Zündenergien pyrotechnischer Zünder (bis 20 kJ) zu einer Ausweitung des Zündbereiches.

Anhand von Film- und Videoaufzeichnungen der sich ausbreitenden Flamme wurde ein Modell vorgeschlagen, das den Verbrennungsablauf in einem geschlossenem Explosionsgefäß zu klären versucht. Auf der Basis der Wärmeexplosionstheorie wurden Lösungsansätze verknüpft und daraus eine Beziehung abgeleitet, die den Zusammenhang zwischen Zündenergie einerseits und der Konzentration des Brennstoffes andererseits herstellt. Als Hilfsgrößen wurden die Zündtemperatur, die Flammengeschwindigkeit, kinetische Daten und die Stoffwerte des Gemisches benötigt.

Diese Arbeit wurde von der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen e.V. mit Sach- und Personalmitteln gefördert.

6. Anhang

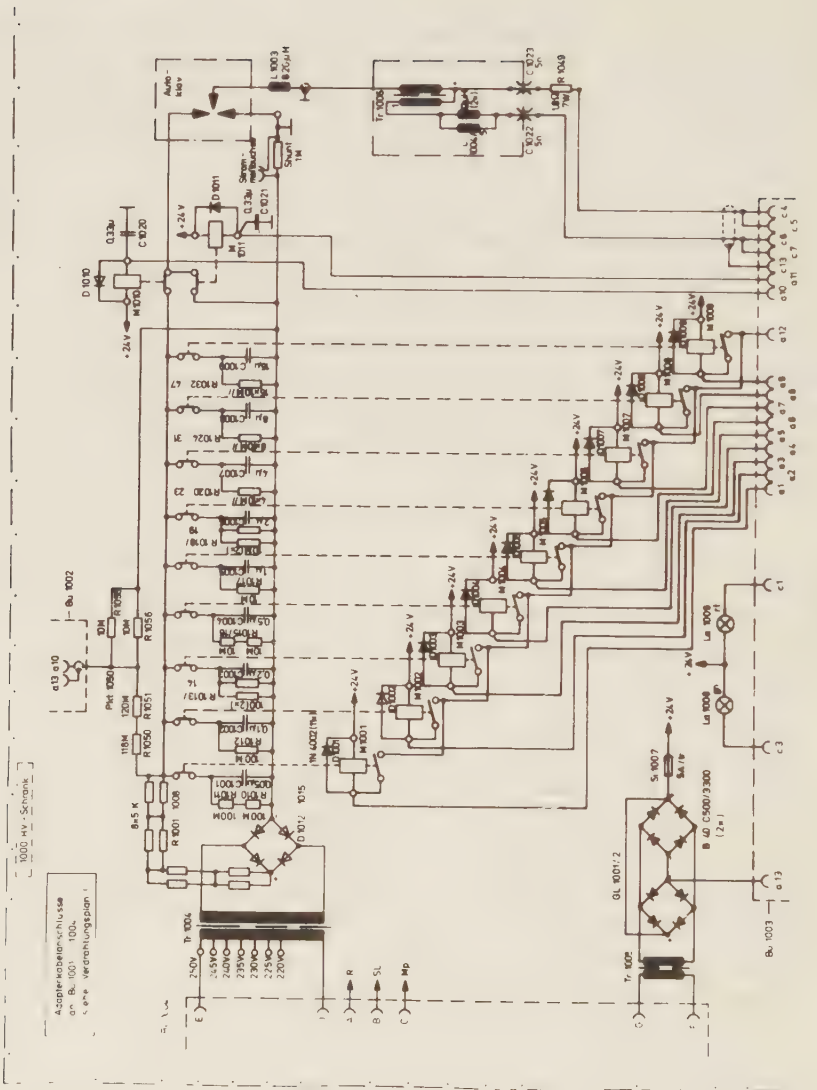


Abb. 6-I Schaltbild des Zündfunktengerätes

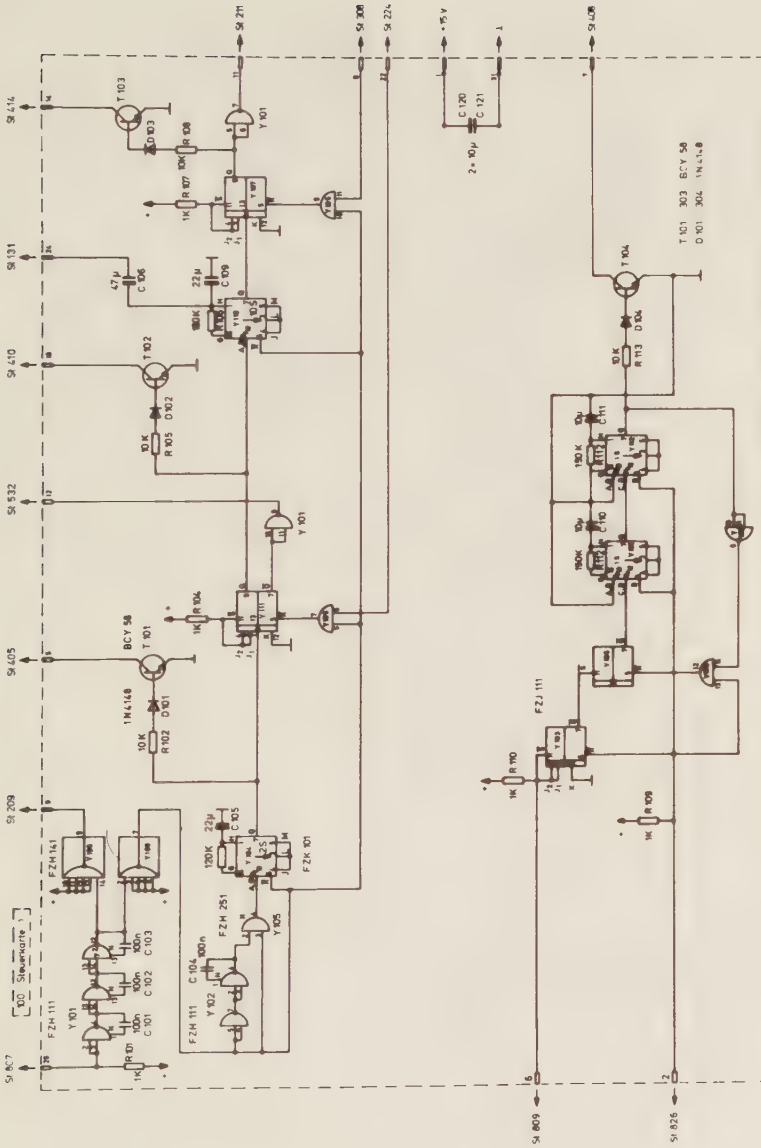


Abb. 6-II Schaltbild der Steuerlogik 1

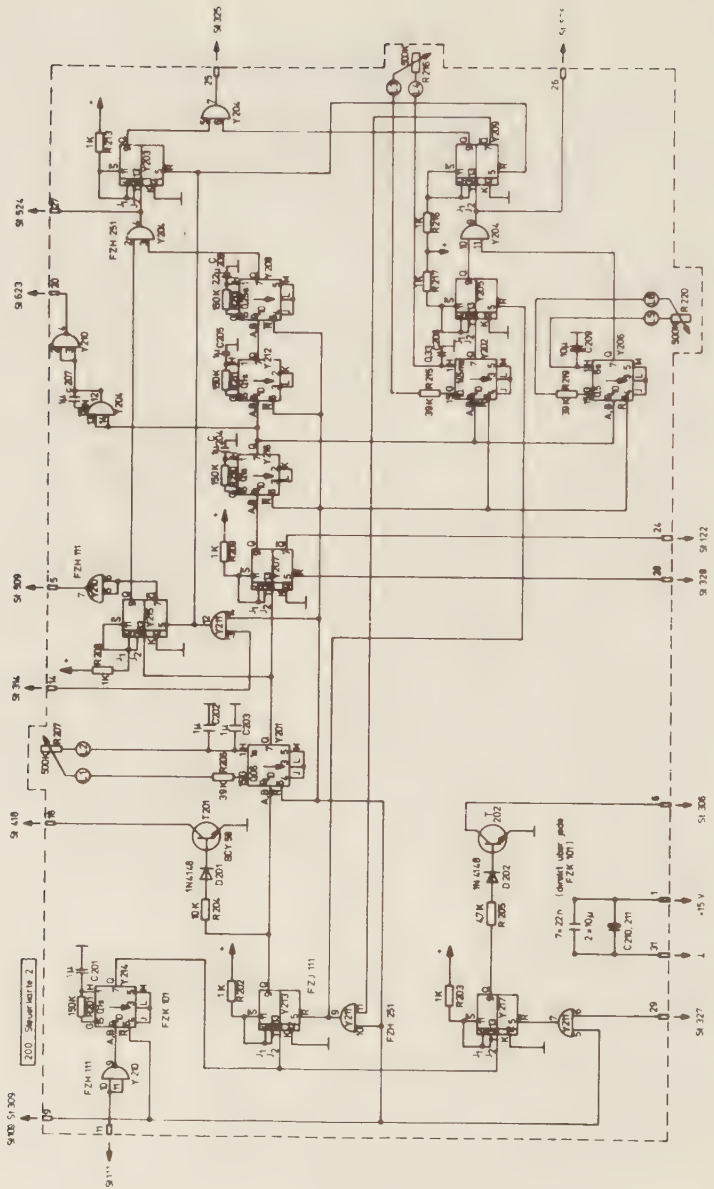


Abb. 6-III Schaltbild der Steuerlogik 2

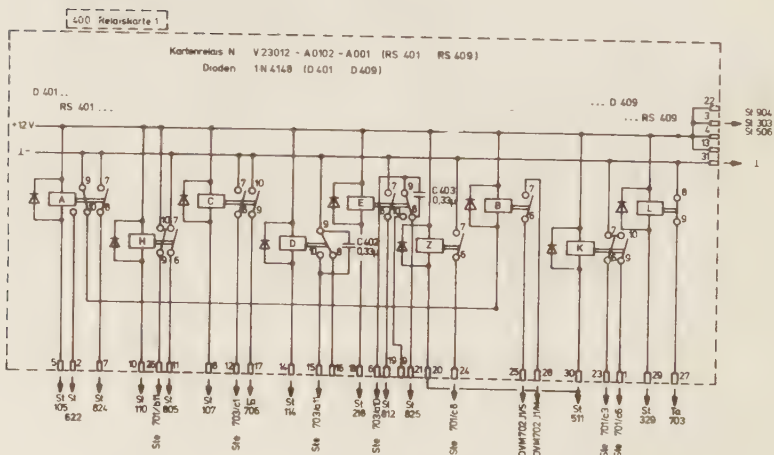
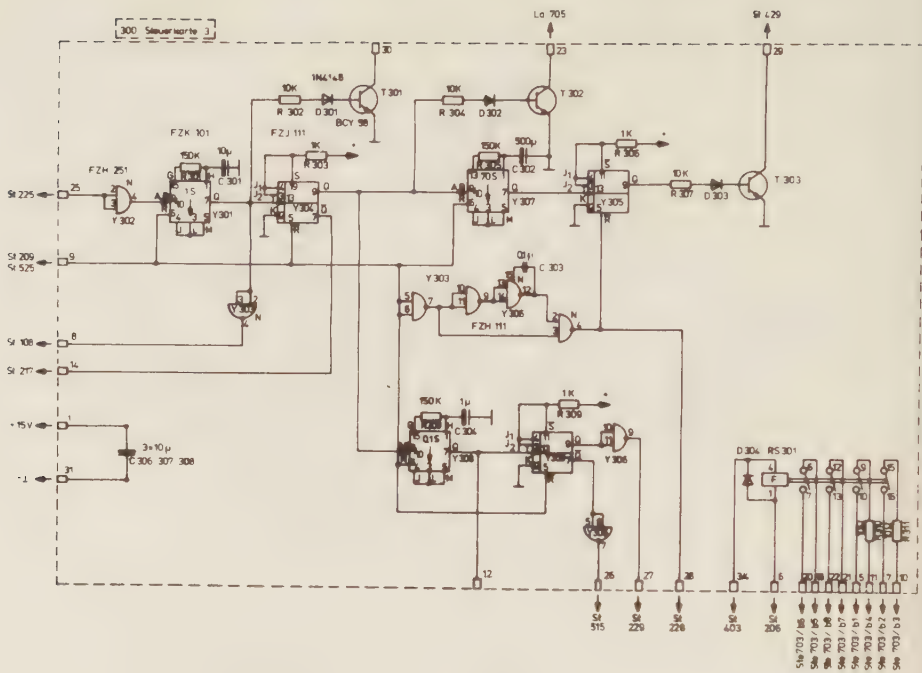


Abb. 6-V Schaltbild der Steuer- und Relaiskarte

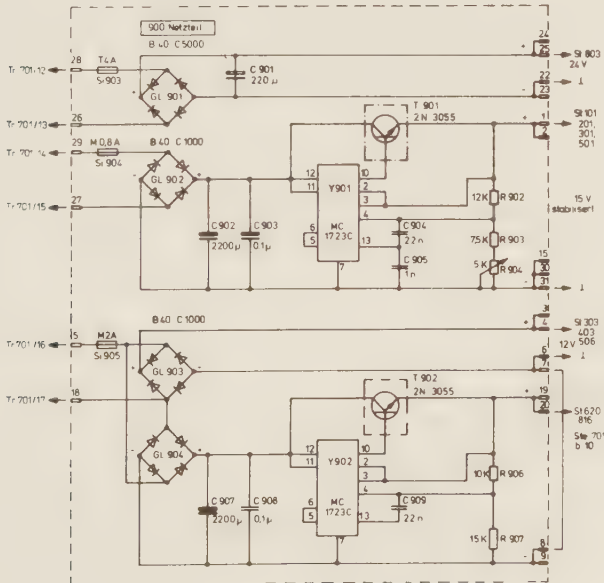
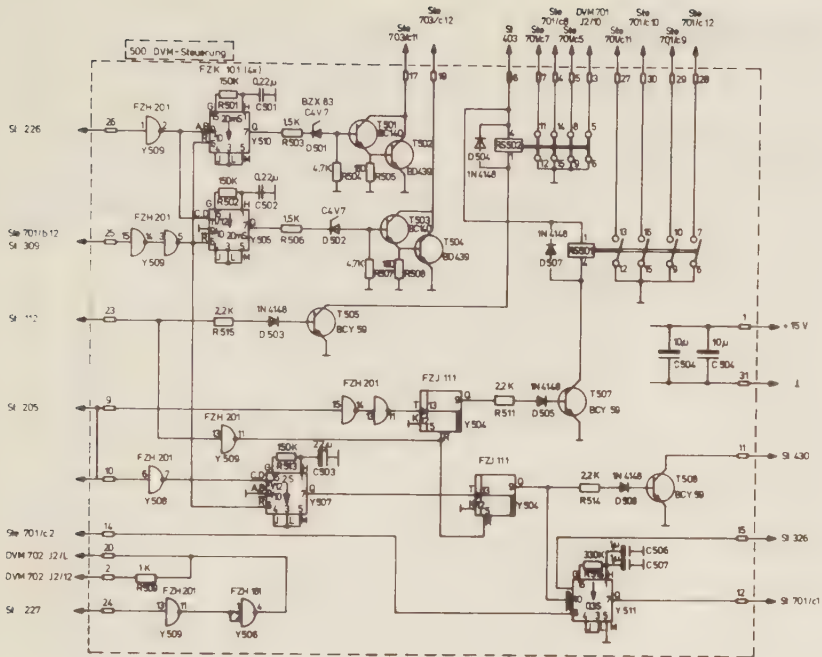


Abb. 6-VI Schaltbild der Digitalvoltmetersteuerung und des Netzteils

7. Symbolverzeichnis

Großbuchstaben

Symbol	Bedeutung	Dimension
A	Absorbance	-
C	Kapazität	F
D	Behälterdurchmesser	m
Df	Diffusionskoeffizient	m ² /s
E	Zündenergie	J
Ea	Aktivierungsenergie	J/mol
F	Fläche	m ²
H	Behälterhöhe	m
(-ΔH _R)	Reaktionswärme	J/g
I	Intensität	%
K1,...	Konstanten	
L	Induktivität	H
M	Molmasse	g/mol
N	Leistung	W
Nu	Nusselt-Zahl	-
P	Druck	bar
Q	Ladung	As
R	Widerstand	Ω
Rg	Gaskonstante	J/mol K
T	Temperatur	K
U	Spannung	V
V	Volumen	m ³
Z, Zu, Zo	Zündgrenze, untere, obere	Vol-%

Kleinbuchstaben

b	Schichttiefe	m
c _p	Spezifische Wärme	J/g K
c	Konzentration	Vol-% oder g/m ³
d	Durchmesser der Zündquelle	m
e	Basis des natürl. Logarithmus	
f	Funkenfrequenz	Hz
i	Wechselstrom	A

Symbol	Bedeutung	Dimension
j	imaginäre Einheit	-
k	kinetischer Faktor	
k_0	Stoßfaktor	1/s
l	charakteristische Länge	m
m	geometrischer Faktor	
n_0	Molzahl am Beginn	
p	Lösung der Wurzel	1/s
r	Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{g/cm}^3 \text{ s}$
t	Zeit	s
u	Wechselspannung	V
x	Ortskoordinate	

Griechische Buchstaben

α	Wärmeübergangskoeffizient	$\text{J/m}^2 \text{ s K}$
δ	Abklingkonstante	1/s
ϵ	Extinktionskoeffizient	m^2/g
κ	dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit	
λ	Wärmeleitfähigkeit	J/m s K
Λ	normale Verbrennungsgeschwindigkeit	m/s
ρ	Gasdichte	g/m^3
φ	dimensionslose Verbrennungsgeschwindigkeit	
ω	Kreisfrequenz	1/s

Indices

A	=	Ausgang	N	=	Netto
a	=	Abbruch	R	=	Rest
B	=	Brutto	s	=	Start
E	=	Eingang	V	=	Verlust
e	=	Ende	v	=	Verzweigung
g	=	Gas	w	=	Wachstum
kr	=	kritisch	z, Z	=	Zünd-
l	=	Luft	o	=	Anfangszustand
M	=	Meß-	+	=	positiv
max	=	Maximalwert	-	=	negativ
F	=	Funken-			

8. Literaturverzeichnis

- 1 GROSSE-WORTMANN, H.: "Zündgrenzen von KW/O₂/N₂-Systemen bei erhöhten Drucken und Temperaturen"
CIT 46 (1974) 111
- 2 GREWER, T., Protokolle 1-6 der Unterausschußsitzungen "Explosionsgrenzen-Standardisierung" des DECHEMA-Arbeitsausschusses Gas- und Flammenreaktionen,
Frankfurt (1973-1977)
- 3 LANDOLT-BÖRNSTEIN: "Zahlenwerte und Funktionen"
6. Auflage, Springer Verlag, Berlin
- 4 NAGY, J. et al.: "Explosion Developement in Closed Vessels"
U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines Report of Investigation (1971)
- 5 GEHM, K.H., SCHÖN, G.: "Bestimmung der Explosionspunkte von brennbaren Flüssigkeiten, obere Explosionspunkte von Vergaser-Kraftstoffen"
Erdöl und Kohle 8 (1955) 419
- 6 BARTKNECHT, W.: "Brenngas- und Staubexplosionen"
Forschungsbericht F 45, Bundesinstitut für Arbeitsschutz (1971)
- 7 DIETLEN, S.: "Ermittlung der Mindestzündenergie von Gasen und Dämpfen in Mischung mit Luft"
BAM-Amts- und Mitteilungsblatt 4, Nr. 2 (1974) 55
- 8 KWIATKOWSKI, K. v.: "Untersuchungen über die Zündbarkeit von Brenngasen in Bezug auf ihre Sicherheit"
Gas, Wärme, International 16, Nr. 1,2,3 (1967) 20
- 9 CHRISTNER, H.: "Experimentelle und theoretische Bestimmung der Druck- und Temperaturabhängigkeit von Zündgrenzen, dargestellt am Beispiel von Alkohol/Luft-Gemischen"
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg (1974)
- 10 MÜLLER, R.: "Optische Methoden zur Untersuchung der Zündgrenzen von Brennstoff/Luft-Gemischen"
Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg (1973)
- 11 KAPPLER, F.R.: "Explosionstheorie und Funkenzündung sowie experimentelle Bestimmung der Zündgrenzen von Olefin/Sauerstoff/Stickstoff-Gemischen in Abhängigkeit von der Temperatur"
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg (1974)
- 12 LEWIS, B., ELBE, G.v.: "Combustion, Flames and Explosion of Gases"
Academic Press Inc., New York (1961)

- 13 ROSE, H.E.: "Über die Initialzündung von Explosionen durch elektrische Funken"
Staub 19 (1959) 215-220
- 14 DITTMAR, P. et al.: "Entwicklung und Anwendung eines Verfahrens zur Ermittlung der Zündgrenzen brennbarer Gase und Dämpfe in Mischung mit Luft oder Sauerstoff"
Bundesarbeitsblatt, Beilage Arbeitsschutz, Heft 3
Stuttgart (1965)
- 15 DIETLEN, S.: "Ermittlung der Mindestzündenergie brennbarer Gase in Mischung mit Luft"
Dissertation Technische Universität Berlin (1976)
- 16 BALLAL, D.R. und LEVEBvre, A.H.: "The Influence of Spark Discharge Characteristics on Minimum Ignition Energy in Flowing Gases"
Combust. Flame 24 (1975) 99-108
- 17 SWETT, C.C.: "Spark Ignition of Flowing Gases"
NACA RM E 51 J 12 (1951)
- 18 BARTKNECHT, W.: Privatmitteilung (1975)
- 19 VOLKMANN, H.: "Handbuch der Infrarot-Spektroskopie"
Verlag Chemie, Weinheim (1972)
- 20 DMS "Arbeitsatlas der Infrarot-Spektroskopie"
Verlag Chemie, Weinheim (1972)
- 21 KEMMNER, G.: "Infrarot-Spektroskopie"
Franck'sche Verlagshandlung, Stuttgart (1969)
- 22 WEITKAMP, H. und BARTH, R.: "Einführung in die quantitative Infrarot-Spektrophotometrie"
Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1976)
- 23 FISCHER, S.: "Zur Messung hoher Temp. in strömenden Gasen"
Die Technik, 23 (1968) 29
- 24 KREMER, H. und RUSSMANN, H.: "Beitrag zur Temperaturmessung in laminaren Vormischflammen mittels Thermoelementen"
VDI-Berichte Nr. 146 (1970) 165
- 25 SATO, S. et al.: "A Correctional Calculation Method for Thermocouple Measurements of Temperatures in Flames"
Combust. Flame 24 (1975) 35
- 26 SCHARDIN, H.: "Die Schlierenverfahren und ihre Anwendung"
Erg. der exakten Naturwiss., XX (1942) 303
- 27 PETRAK, D. und RUDOLPH, R.: "Über den Einsatz eines Laser-Schlierenverfahrens zur Untersuchung von Flammen"
Chem. Techn. 27 (1975) 416
- 28 FRISTROM, R.M. und WESTENBERG, A.A.: "Flame Structure"
McGraw-Hill, New York (1965)
- 29 JANISCH, G.: "Zur Stabilisierung laminarer Vormischflammen"
Dissertation Universität Karlsruhe (1972)

- 30 ERFURTH, M.: "Die Thermographie - eine neue Technologie zur Prüfung und Bewertung von Grundstoffen, Produkten und technischen Anlagen" Chemie Technik 6 (1977) 65-67
- 31 MOELLER, FRICKE, FROHNE, VASKE: "Grundlagen der Elektrotechnik" Teubner Verlag, Stuttgart (1976)
- 32 SCHWAB, A. und HEINRICH: "Meßwiderstand zur Aufzeichnung schneller Stromänderungen im ns-Bereich" ETZ 87 (1966) 181
- 33 SCHWAB, A.: "Hochspannungsmeßtechnik" Springer Verlag, Berlin (1969)
- 34 MÜLLER, K.: "Die Zündung von explosiven Methan/Luft-Gemischen durch elektrische Schaltfunken" Dissertation Technische Universität Berlin (1957)
- 35 BROIHAN, F.: "Zündung explosibler Gas-Luft-Gemische durch Funken statischer Elektrizität" Angew. Chemie 20 (1948) 169-196
- 36 RAO, K.V.L. und LEVEBVRE, A.H.: "Minimum Ignition Energies in Flowing Kerosine-Air Mixtures" Combust. Flame 27 (1976) 1-20
- 37 KONO, M., KUMAGAI, S. und SAKAI, T.: "Ignition of Gases by two Successive Sparks with Reference to Frequency Effekt of Capacitance Sparks" Combust. Flame 27 (1976) 85-98
- 38 KHITRIN, L.N.: "Physics of Combustion and Explosion" Office of Technical Services, U.S. Dpt. of Commerce Washington 25, D.C. (1957)
- 39 MÜLLER, R.: "Abhängigkeit der Zündgrenzen bei Methan/Luft-Gemischen von der Behältergröße und der Zündenergie im Bereich von 1-20000 J" Interner Versuchsbericht, Institut für Technische Chemie Universität Erlangen-Nürnberg TeilI (1974), TeilIII (1975)
- 40 TERRES u. PLENTZ: Gas- und Wasserfach 57 (1914) 995, 1016, 1025.
- 41 TERRES: Gas- und Wasserfach 63 (1920) 785, 805, 820, 836.
- 42 JONES, G.W. et al.: "Explosive Properties of Aceton-Air Mixtures" Bureau of Mines Tech. Paper 544 (1933) 26
- 43 BURGESS, M.J. und WHEELER, R.V.: "Lower Limit of Inflammation of Mixtures of Paraffin Hydrocarbons with Air" Jour. Chem. Soc. 99 (1911) 2013-2030
- 44 WHITE, A.G.: "Limits for the Propagation of Flame in Inflammable Gas-Air-Mixtures. I. Mixtures of Air and One Gas at the Ordinary Temperature and Pressure" Jour. Chem. Soc. 125 (1924) 2387-2396

- 45 PAYMAN, W. and WHEELER, R.V.: "The Effekt of Pressure on the Limits of Inflammability of Mixtures of Paraffin Hydrocarbons with Air" Jour. Chem. Soc. 123 (1923) 426-434
- 46 PARKER, A.: "Lower Limits of Inflammation of Methane with Mixtures of Oxygen and Nitrogen" Jour. Chem. Soc. 105 (1914) 1002-1009
- 47 BARTKNECHT, W.: "Bericht über Untersuchungen zur Frage der Abhängigkeit des Explosionsablaufes von Methan vom statischen Anfangsdruck" Berggewerkschaftliche Versuchsstrecke Dortmund-Derne (1968)
- 48 CALCOTE, H.F. et al.: "Sparkignition, Effekt of Molecular Structure" Ind. & Eng. Chem. 44 (1952) 2656-2662
- 49 JONES, E. and KERR, J.C.: "Inflammability Limits of Ammonia, Nitrous Oxide and Air" Jour. Soc. Chem. Ind. 68 (1949) 31-34
- 50 NUCKOLLS, A.H.: "Comparative Life, Fire and Explosion Hazards of Common Refrigerants" Rept. Underwriters' Laboratories, Misc. Hazards 2375 (1933) 118
- 51 SCHLUMBERGER, E. und PIOTROWSKI, W.: "Explosionsfähigkeit von Ammoniak/Luft-Gemischen" Jour. Gasbel. 57 (1914) 941-943
- 52 WHITE, A.G.: "Limits for the Propagation of Flame at various Temperatures in Mixtures of Ammonia with Air and Oxygen" Jour. Chem. Soc. 121 (1922) 1688-1695
- 53 PIETERS, H.A.J., HOVERS, J.W., RIETVELD, B.J.: "Determination of the Explosion Limits of Gases" Fuel 26 (1947) 80-81
- 54 NABERT, K. und SCHÖN, G.: "Sicherheitstechnische Kennzahlen brennbarer Gase und Dämpfe" Deutscher Eichverlag GmbH 2. Auflage Berlin (1963)
- 55 YEAW, J.S. and SHNIDMAN, L.: "Extinction of Gas Flames by Steam, Data Underlying the Practice of Steam Purging" Proc. Am. Gas Assoc. 20 (1938) 717-745
- 56 WHITE, A.G.: "Limits for the Propagation of Flame in Inflammable Gas-Air-Mixtures. I. Mixtures of Air and One Gas at the Ordinary Temperature and Pressure" Jour. Chem. Soc. 125 (1924) 2387-2396
- 57 BURGOYNE, J.H. and WILLIAMS-LEIR, G.: "The Influence of Incombustible Vapours on the Limits of Inflammability of Gases and Vapours in Air" Proc. Royal Soc. 193A (1948) 525-539

- 58 COWARD, H.F. und JONES, G.W.: "Limits of Flammability of Gases and Vapours"
U.S. Bureau of Mines, Bulletin No. 503 (1952)
- 59 JOST, W.: "Explosions- und Verbrennungsvorgänge in der Gasphase"
Springer Verlag Berlin (1939)
- 60 RICHARDSON, E.C. and SUTTON, C.R.: "Explosive Properties of Laquer-Solvent Vapors"
Ind. Eng. Chem. 20 (1928) 187-190
- 61 NATIONAL FIRE PROTECTION ASSOCIATION: "Fire-Hazard Properties of Certain Flammable Liquids, Gases and Volatile Solids"
Committee on Flammable Liquids (1934) 43
- 62 LINDEIJER, E.W.: "The Determination of Explosive Limits"
Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas 56 (1937) 97-104
- 63 BLANC, M.V. et al.: "Ignition of Explosive Gas Mixtures Part I"
The Journal of Chemical Physics 15 No. 11 (1947)
- 64 BLANC, M.V. et al.: "Ignition of Explosive Gas Mixtures Part III"
3. Symposium on Combustion Madison (1948)
- 65 FREYTAG, H.H.: "Handbuch der Raumexplosionen"
Verlag Chemie Weinheim (1965)
- 66 ULLMANN: "Encyclopädie der Technischen Chemie"
3. Auflage 6 Verlag Chemie Weinheim
- 67 ZABETAKIS, M.G.: "Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapours"
U.S. Bureau of Mines, Bulletin No. 627 (1965)
- 68 WHITE, A.G.: "Limits for the Propagation of Flame in Inflammable Gas-Air Mixtures. III. The Effekt of Temperature on the Limits"
Jour. Chem. Soc. (1927) 498-499
- 69 ROLINGSON, W.R., MACPHERSON, J. MONTGOMERY, P.D. and WILLIAMS, B.L.: "Effekt of Temperature on the Upper Flammable Limit of Methane, Ammonia and Air Mixtures"
Jour. Chem. Eng. Data 5 (1960) 349-351
- 70 Anonym: "Basic Theory of Millisecond Response Thermocouples"
Instr. Practice, No. 10 (1970) 687
- 71 GOULARD, R.: "Combustion Measurements"
Hemispher Publ. Corp. Washington (1976)
- 72 ZANABILI, M.: "Berührungslose Temperaturmessung mit IR-Strahlungs-pyrometern im Hochdruckbereich"
"neue" Fachberichte 13 896-902

- 73 STRICKER, W.: "Local Temperature Measurements in Flames by Laser Raman Spectroscopy"
Combust. Flame 27 (1976) 133-136
- 74 PALMER, H.B., BEER, J.M.: "Combustion Technology, Some Modern Developements"
Academic Press, New York (1974)
- 75 JOHANSSON, R.: "Die Verwendung von Aga-Infrarot-Thermovision 680"
"neue" Fachberichte 13 990-998
- 76 BUCKLEY, W.L. and HUSA, H.W.: "Combustion Properties of Ammonia"
Chem. Eng. Progr. 58 (1962) 81-84
- 77 BRIZZOLARA, R.T.
Refrig. Eng. 59 (1951) 1077
- 78 ROSZKOWSKI, J.: "Über die Einwirkung der Temperatur auf die Explosionsgrenzen brennbarer Gasmischungen"
J. Gas Wasser 33 (1890) 491-497, 524-527, 535-537, 553-558
- 79 BERL, E. und FISCHER, H.: "Zündgrenzen von Mischungen aus Gasen und Dämpfen mit Luft"
Zeitschr. Elektrochem. 30 (1924) 29-36
- 80 MUNKE, K. und SÖDER, W.
Chem. Techn. 23 (1971) 262
- 81 ZABETAKIS, M.G. und RICHMOND, J.K.: "The Determination and Graphic Representation of the Limit of Flammability of Complex Hydrocarbon Fuels at Low Temperatures and Pressures"
4. Symposium on Combustion, Cambridge (1952)
- 82 SIMON, D.E., RELLES, F.E. und SPAKOWSKI, A.E.: "Investigation of the Flammability Region for some Lean Hydrocarbon-Air Mixtures"
4. Symposium on Combustion, Cambridge (1952) 126-138
- 83 GARNER,
Trans Faraday Soc. 35 (1939) 283
- 84 BELLES, F.E. and SWETT, C.C.: "Ignition and Flammability of Hydrocarbon Fuel"
Report 1300, Propulsion Chemistry Division, Lewis Flight Propulsion Laboratory, Cleveland Ohio (1957)
- 85 TERRES, E. et al.,
J. Gasbel 57 (1914) 995
- 86 BERL, G. und WERNER, G.,
Z. angew. Chemie 40 (1927) 245
- 87 BONE, W., NEWITT, D.M. und SMITH, C.M.: "Gaseous Combustion at High Pressures. IX. The Influence of Pressure Upon the "Explosion Limits" of Inflammable Gas-Air etc. Mixtures"
Proc. Royal Soc. A117 (1928) 553-576

- 88 NETTESHEIM, G.: "Zündgrenzen des Systems $\text{NH}_3/\text{N}_2/\text{O}_2$ bis 130 atü"
Chem. Ing. Techn. 41 (1969) 773
- 89 BERL, E. und BAUSCH, H.
Zeitr. phys. Chemie A145 (1929) 347-359
- 90 FRANCK, H.H. und DÖRING, G.,
Zeitschr. angew. Chem. 44 (1931) 273-277
- 91 BONE, W.A. et al.: "The Influence of Steam and Temperature, Respectively, Upon the Explosion Limits of Carbon Monoxide-Air Mixtures"
Proc. Royal Soc. A120 (1928) 562-572
- 92 SEMENOV, N.N.: "Einige Probleme der chemischen Kinetik und Reaktionsfähigkeit"
Akademie Verlag, Berlin (1961)
- 93 FRANK-KAMENETSKI, D.A.: "Stoff- und Wärmeübertragung in der chemischen Kinetik"
Springer Verlag Berlin (1959)
- 94 ADLER, J. und ENIG, J.W.,
Combust. Flame 8 (1964) 97
- 95 TYLER, B.J. und WESLEY, T.A.B.,
11. Symposium (International) on Combustion
The Combustion Institute, Pittsburgh (1967) 1115
- 96 GRAY, B.F. und YANG, C.H.,
J. Phys. Chem. 69 (1965) 2747
- 97 WEIZEL, W. und ROMPE, R.: "Theorie elektrischer Lichtbögen und Funken"
J.A. Barth-Verlag, Leipzig (1949)
- 98 SILVER, R.S.,
Philos. Mag. J. Sci. 23 (1927) 633
- 99 PATERSON, S.,
Philos. Mag. J. Sci. 28 (1939) 1; 30 (1940) 437
- 100 FRIEDMAN, M.H.,
Trans. Farad. Soc. 59 (1963) 1865
- 101 MERZHANOV, A.G.,
Combust. Flame 10 (1966) 341
- 102 SANEMATSU, H.S.
Combust. Flame 13 (1969) 1
- 103 BADAMI, G.N. und EGERTON, A.
Proc. Royal Soc. A228 (1955) 297
- 104 EGERTON, A. und POWLING,
Proc. Royal Soc. A211 (1952) 445
- 105 GÄNGER, B.: "Der elektrische Durchschlag von Gasen"
Springer Verlag Berlin (1953)

Lebenslauf

Geburt: 24. April 1944 in Günzburg

Vater: Siegfried Müller

Mutter: Irmgard Müller, geb. Schuster

Ehefrau: Christiane Müller-Kinzel

Schulbildung: 7 Jahre Volksschule in Günzburg
3 Jahre Mittelschule in Krumbach

Ingenieurausbildung: 2 Jahre Industriepraktikum
(Chemisches Labor, Maschinenfabrik, Kunststoffverarbeitung)
3 Jahre Studium am Ohm-Polytechnikum
in Nürnberg, Fachrichtung
Technische Chemie
Abschluß als Ing.-grad.

Berufstätigkeit I: 3 Jahre Verfahreningenieur bei der
Firma Wallace & Tierman,
Günzburg

Studium: 2 Jahre Chemiestudium an der TH München
3 Jahre Studium des Chemie-Ingenieurwesens an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.
Abschluß als Dipl.-Ing.

Wissenschaftliche Tätigkeit: 3 Jahre wissenschaftlicher Mitarbeiter
am Institut für Technische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Berufstätigkeit II: Seit April 1977 Verfahreningenieur bei
der Firma Kraftwerk Union, Erlangen

